



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

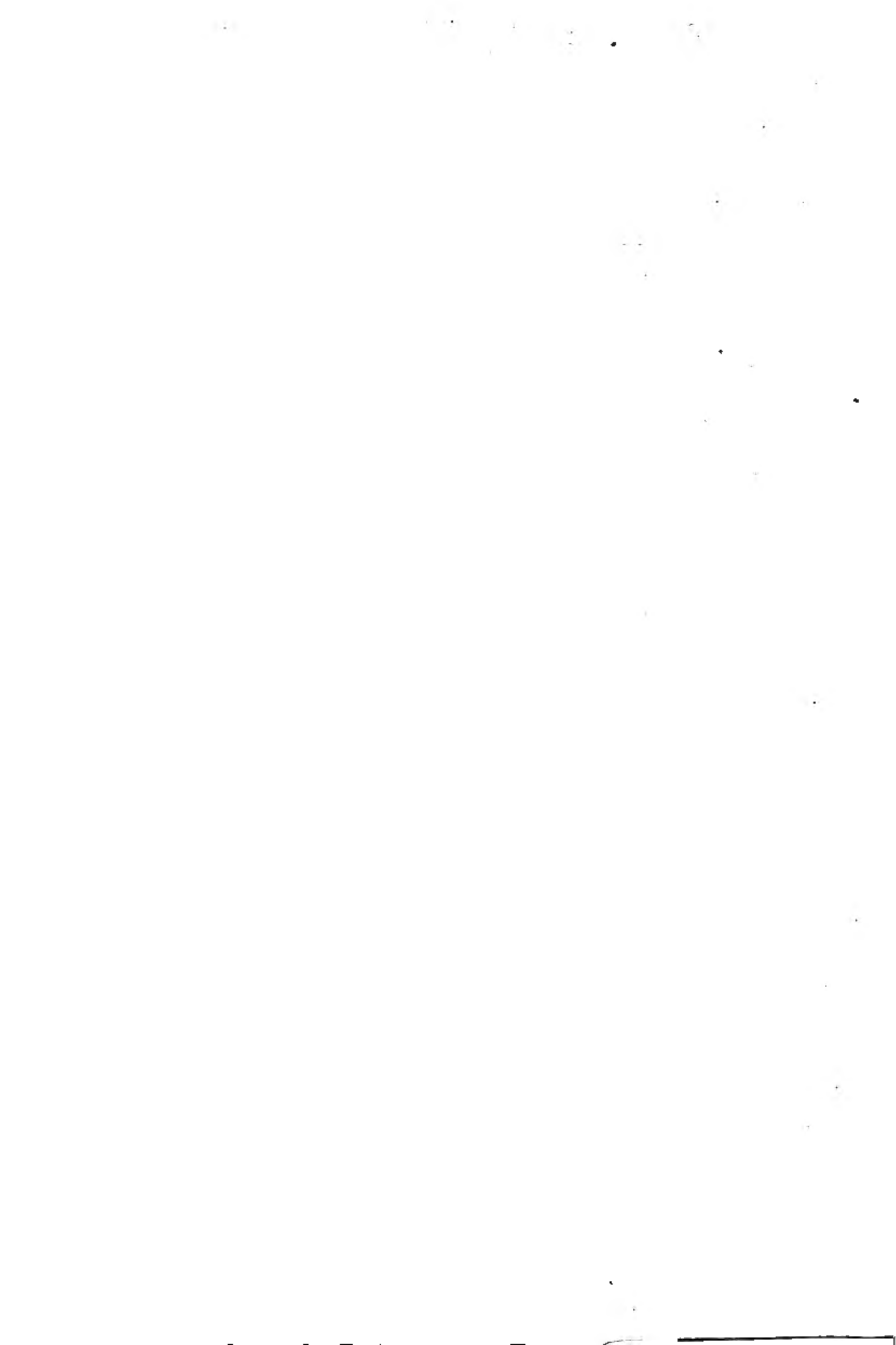
Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.





Chem. Lib.

QD

127







# Jahresbericht

über die Fortschritte

der

pharmaceutischen und technischen

**Chemie,**

**Mineralogie und Geologie.**

---

icht über die Fortschritte

der

nd verwandter Theile anderer  
Wissenschaften.

---

**Für 1871.**

---

**Glessen.**

J. Ricker'sche Buchhandlung.

**1874.**

# Jahresbericht

über die Fortschritte

der

## Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

K. Birnbaum, A. Laubenheimer, P. Liechti,  
A. Michaelis, F. Nies, K. Zöppritz

herausgegeben von

**Alexander Naumann.**

~~~~~  
**Für 1871.**

—•••—  
**Glessen.**

**J. Ricker'sche Buchhandlung.**

**1874.**





den Jahresbericht über die  
ie und verwandter Theile  
ist bearbeitet worden :

ung der Literatur von  
mer;

physikalische Chemie  
nann (Krystallkunde, all-  
ch-chemische und thermisch-  
ichungen) und Prof. Zöpp-  
optisch - und magnetisch-  
uchungen);

hemie von Dr. Michaelis;

emie von Dr. Lauben-  
usnahme der von Dr. Mi-  
teten Stickstoffverbindungen  
of. Naumann bearbeiteten  
ycoside, Oele, Harze, Pflan-  
ng und Hefe, Eiweiskörper  
;

die analytische Chemie von Prof. Liechti  
und Prof. Naumann;

die technische Chemie von Prof. Birnbaum;

die Mineralogie und chemische Geologie  
von Dr. Nies.

**Alex. Naumann.**



# Inhaltsverzeichnis.

---

## Allgemeine und physikalische Chemie.

### Krystallkunde :

|                                                               |   |
|---------------------------------------------------------------|---|
| Bezeichnung der Hemiëdrie durch stereographische Projection . | 1 |
| Isomorphie im triklinen Krystallsystem . . . . .              | 2 |
| Actzfiguren an Krystallen . . . . .                           | 2 |
| Krystallite . . . . .                                         | 3 |
| Wachsthum der Krystalle . . . . .                             | 3 |
| Krystallographisch-optische Untersuchungen . . . . .          | 4 |

### Allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen :

|                                                                           |        |
|---------------------------------------------------------------------------|--------|
| Periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen Elemente . . .                 | 5      |
| System der Elemente . . . . .                                             | 9      |
| Werthigkeit, Quantivalenz . . . . .                                       | 10     |
| Structurformeln, Constitutionsformeln . . . . .                           | 10, 11 |
| Atomtheorie, Atomgewichtstabellen . . . . .                               | 11     |
| Chemische Nomenclatur . . . . .                                           | 11     |
| Typo-Nucleus-Theorie, Natur des Hydratwassers . . . . .                   | 12     |
| Affinität. Abschwächung der chemischen Kraft durch Beimengungen . . . . . | 12     |
| Chemische Dynamik . . . . .                                               | 13     |
| Wirkung des Drucks auf chemische und physikalische Vorgänge               | 16     |
| Theorie der Capillarerscheinungen . . . . .                               | 17     |
| Ansbreitung der Flüssigkeiten auf einander . . . . .                      | 18     |
| Leidenfrost'scher Tropfen . . . . .                                       | 19     |
| Dampfgleichgewicht an Flüssigkeitsoberflächen . . . . .                   | 21     |
| Elasticität des Kautschuks . . . . .                                      | 21     |

|                                                                                                                          |        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Wärmeentwicklung beim Ausziehen des Kautschuks . . . . .                                                                 | 23     |
| Einfluß der Wärme auf die Elasticität des Kautschuks . . . . .                                                           | 23     |
| Bestimmung des Schmelzpunktes organischer Körper . . . . .                                                               | 24     |
| Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungstemperatur bei den<br>Fetten . . . . .                                            | 25     |
| Gefrieren des Wassers . . . . .                                                                                          | 26     |
| Gefrierpunkt und Dichtigkeitsmaximum von Salzlösungen . . . . .                                                          | 26     |
| Gefrieren von Salzlösungen . . . . .                                                                                     | 32     |
| Darstellung übersättigter Salzlösungen . . . . .                                                                         | 35     |
| Verhalten übersättigter Lösungen an der Luft . . . . .                                                                   | 36     |
| Contraction beim Lösen von Salzen . . . . .                                                                              | 36     |
| Zustand der Metallsalze in Lösungen . . . . .                                                                            | 37     |
| Verdampfung und Wiederverdichtung fester Körper . . . . .                                                                | 38     |
| Sieden und Condensiren; Siedepunkte organischer Körper, von<br>Flüssigkeitsmischungen . . . . .                          | 39     |
| Destillation einander nicht lösender Flüssigkeiten . . . . .                                                             | 39     |
| Verbesserung der fractionirten Destillation . . . . .                                                                    | 40     |
| Wasserdampfspannung, Spannkraft gesättigter Dämpfe . . . . .                                                             | 41     |
| Theorie der Gase, physikalisches Verhalten der Kohlensäure . . . . .                                                     | 43     |
| Grundgleichung der dynamischen Gastheorie. . . . .                                                                       | 43     |
| Innere Beschaffenheit und innere Reibung der Gase . . . . .                                                              | 44     |
| Dynamische Theorie der Gase . . . . .                                                                                    | 46     |
| Einströmung von Gasen . . . . .                                                                                          | 47     |
| Avogadro'sches Gesetz . . . . .                                                                                          | 47     |
| Diffusion der Quecksilberdämpfe, Dampfspannung des Quecksilbers                                                          | 50     |
| Diffusion von Gasgemengen . . . . .                                                                                      | 51     |
| Ausdehnung und Zusammendrückbarkeit von Gasen . . . . .                                                                  | 55     |
| Absorption von Gasen durch Kohle . . . . .                                                                               | 56     |
| Dampfdichtebestimmung . . . . .                                                                                          | 56     |
| Dichtigkeit der Elemente und ihrer Oxyde . . . . .                                                                       | 57     |
| Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten . . . . .                                                                        | 58     |
| Dichtigkeit von Salzlösungen . . . . .                                                                                   | 58     |
| Dichteänderung des Meerwassers um den Gefrierpunkt . . . . .                                                             | 60     |
| Beaumé's Hydrometer . . . . .                                                                                            | 60     |
| Spec. Volum und Ausdehnung von Flüssigkeiten . . . . .                                                                   | 60     |
| Spec. Volum des Allylalkohols . . . . .                                                                                  | 61     |
| Ausdehnung fester Körper . . . . .                                                                                       | 61     |
| Thermisch-chemische Untersuchungen :                                                                                     |        |
| Phlogiston und Energie . . . . .                                                                                         | 61     |
| Thermodynamik oder mechanische Wärmetheorie . . . . .                                                                    | 62     |
| Zusammenhang der Naturkräfte . . . . .                                                                                   | 62     |
| Umsetzung von lebendiger Kraft in Schmelzwärme . . . . .                                                                 | 62     |
| Zurückführung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärme-<br>theorie auf allgemeine mechanische Principien . . . . . | 63, 64 |

|                                                                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Wärmegleichgewicht . . . . .                                                                                        | 63  |
| Absolute Temperatur; mechanische Aequivalenz der Wärme . . . . .                                                    | 64  |
| Eiscalorimeter . . . . .                                                                                            | 64  |
| Thermoregulator . . . . .                                                                                           | 65  |
| Specifische Wärme der Gase . . . . .                                                                                | 65  |
| Wärmewirkungen bei Ausdehnung und Zusammendrückung von Gasen . . . . .                                              | 66  |
| Verdampfungswärme sehr flüchtiger Flüssigkeiten . . . . .                                                           | 66  |
| Lösungswärme der Gase . . . . .                                                                                     | 67  |
| Erkaltung und Wärmeleitung in Gasen . . . . .                                                                       | 67  |
| Wärmeleitung in geschichteten Flüssigkeiten . . . . .                                                               | 69  |
| Specifische Wärme wässeriger Lösungen . . . . .                                                                     | 70  |
| Wärmewirkungen des Wassers bei Lösungen . . . . .                                                                   | 71  |
| Wärmeentwickelungen bei Mischungen . . . . .                                                                        | 71  |
| Verbindungswärme von Wasserstoff mit Chlor, mit Sauerstoff, mit Stickstoff . . . . .                                | 71  |
| Zersetzungswärme des Chlorstickstoffs . . . . .                                                                     | 72  |
| Ungenauigkeit des Queksilbercalorimeters . . . . .                                                                  | 73  |
| Wärmeentwicklung bei der Oxydation des Magnesiums, Cadmiums, Indiums und Zinks . . . . .                            | 73  |
| Einfluß des Erhitzens auf den Wärmeinhalt des Zinkoxyds, der Magnesia . . . . .                                     | 74  |
| Wärmeinhalt des krystallisirten und des amorphen Cadmiumoxyds . . . . .                                             | 75  |
| Auflösungswärme der Metalloxyde . . . . .                                                                           | 75  |
| Thermochemische Untersuchungen von Cyanverbindungen . . . . .                                                       | 76  |
| Wärmeentwicklung bei der Bildung organischer von der Salpetersäure sich ableitender Verbindungen . . . . .          | 80  |
| Wärmeerscheinungen bei Einführung von Untersalpetersäure und von Salpetersäure in organische Verbindungen . . . . . | 81  |
| Wärmeerscheinungen bei der Verbindung von Alkoholen mit Basen . . . . .                                             | 83  |
| von Phenolen mit Basen . . . . .                                                                                    | 85  |
| von Aldehyd mit Basen . . . . .                                                                                     | 87  |
| von Alkoholsäuren mit Basen . . . . .                                                                               | 87  |
| Thermochemische Untersuchungen über die Ammoniaksalze . . . . .                                                     | 88  |
| Thermochemische Untersuchung der Neutralisation der Basen . . . . .                                                 | 99  |
| Wärmeerscheinungen bei der Bildung von Niederschlägen . . . . .                                                     | 107 |
| Wärmeentwicklung und Aenderung von Druck und Volum bei chemischer Verbindung . . . . .                              | 111 |
| Dissociation wässeriger Eisenchloridlösungen . . . . .                                                              | 111 |
| Dissociation gelöster Verbindungen . . . . .                                                                        | 114 |
| Zersetzungsverlauf wässeriger Chloressigsäure bei 100° . . . . .                                                    | 115 |
| Dissociationsspannungen des carbaminsauren Ammoniums . . . . .                                                      | 115 |
| Zeitdauer der Dissociation und Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums . . . . .                                   | 116 |



|                                                                                                                                             |             |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Einfache durch Rückbildung begrenzte chemische Umsetzungen .                                                                                | 117         |
| Dissociation von Krystallen . . . . .                                                                                                       | 118         |
| Energiedifferenz des Natriumphosphats bei verschiedenem Gehalte an Krystallwasser . . . . .                                                 | 118         |
| Berechnung der Zersetzungswärme . . . . .                                                                                                   | 120         |
| Wärmeaustausch . . . . .                                                                                                                    | 120         |
| Wärmespectrum des Sonnen- und Kalklichts . . . . .                                                                                          | 120         |
| <b>Elektrisch-chemische Untersuchungen :</b>                                                                                                |             |
| Contacterregung . . . . .                                                                                                                   | 121         |
| Passivität . . . . .                                                                                                                        | 124         |
| Galvanische Ketten . . . . .                                                                                                                | 125         |
| Thermoketten, Thermoölektricität . . . . .                                                                                                  | 130         |
| Elektrolyse . . . . .                                                                                                                       | 132         |
| Elektrocapillarwirkungen, Chemosmose . . . . .                                                                                              | 141         |
| Fortführung durch elektrische Entladung . . . . .                                                                                           | 142         |
| Einfluß der elektrischen Entladung auf vegetabilische Gewebe .                                                                              | 143         |
| <b>Magnetisch-chemische Untersuchungen :</b>                                                                                                |             |
| Diamagnetismus aller Quarzarten . . . . .                                                                                                   | 144         |
| Wirkungen des Magnetismus auf die elektrische Entladung .                                                                                   | 144         |
| <b>Optisch-chemische Untersuchungen :</b>                                                                                                   |             |
| Körperfarben . . . . .                                                                                                                      | 144 bis 149 |
| Schwarze Bergkrystalle . . . . .                                                                                                            | 144         |
| Farbe der Metalle . . . . .                                                                                                                 | 145         |
| Farbenwechsel durch Erhitzung . . . . .                                                                                                     | 146         |
| Brechung und Dispersion . . . . .                                                                                                           | 149 bis 154 |
| Einfluß der Wärme auf die Lichtbrechung, der Temperaturerhöhung der Prismen; Cylinderlinsen; Reflector hinter dem Spectralapparat . . . . . | 149         |
| Calciumspectrum . . . . .                                                                                                                   | 150         |
| Brechung und Dispersion des Selens, in Jod-, Brom- und Chlorsilber . . . . .                                                                | 151         |
| Brechungsvermögen mehrerer Flüssigkeiten, der Gase . . .                                                                                    | 153         |
| Anomale Dispersion der Körper mit Oberflächenfarben . . .                                                                                   | 154 bis 160 |
| Spectralscale; Gasspectren . . . . .                                                                                                        | 160         |
| Spectroskopie . . . . .                                                                                                                     | 165         |
| Blitzspectren . . . . .                                                                                                                     | 167         |
| Sonnenspectrum . . . . .                                                                                                                    | 168         |
| Nordlichtspectrum . . . . .                                                                                                                 | 169         |
| Vergleichende Spectraluntersuchungen . . . . .                                                                                              | 169         |
| Absorption von Strahlen des Spectrums durch Joddampf . .                                                                                    | 172         |
| Umkehrung der Spectrallinien . . . . .                                                                                                      | 173         |
| Beleuchtung, Absorption und Fluorescenz . . . . .                                                                                           | 175         |

|                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------|-----|
| Chemische Wirkungen des Lichts . . . . .                  | 179 |
| Quantitative Spectralanalysen . . . . .                   | 189 |
| Phosphorescenz . . . . .                                  | 191 |
| Drehung der Polarisationssebene durch Ricinusöl . . . . . | 192 |

## Unorganische Chemie.

### Vorlesungsversuche :

|                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Diffusionserscheinungen . . . . .                                            | 193 |
| Reciproke Flammen, Tönen derselben . . . . .                                 | 194 |
| Verbrennung von Magnesium in Kohlensäure . . . . .                           | 196 |
| Explosion von Sauerstoff-Leuchtgas-Mischungen . . . . .                      | 196 |
| Wasserbildung . . . . .                                                      | 196 |
| Alternirende Oxydation und Reduction . . . . .                               | 197 |
| Veranschaulichung von Gewichtszu- und -abnahme . . . . .                     | 197 |
| Nachweis der Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffgases . . . . .          | 197 |
| Volumverdoppelung bei Ueberführung der Kohlensäure in Kohlenoxyd . . . . .   | 198 |
| Ungeändertes Volum des Sauerstoffs beim Ueberführen in Kohlensäure . . . . . | 199 |
| Apparate für elektrochemische Versuche . . . . .                             | 199 |
| Erhitzen des Quecksilbers durch den galvanischen Strom . . . . .             | 199 |
| Glasapparat zur Condensation von Ammoniak . . . . .                          | 200 |
| Reduction des Chlorsilbers durch Wasserstoff . . . . .                       | 200 |
| Farbenveränderung des Jodsilbers . . . . .                                   | 200 |
| Veranschaulichung der Wirkung der Schwefelsäure auf Amylon . . . . .         | 201 |

### Allgemeines :

|                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------|-----|
| Absorptionsvermögen des rothen Phosphors . . . . .        | 201 |
| Wirkung des Lichts auf doppelt-chromsaures Kali . . . . . | 202 |
| Schwefelkrystallite . . . . .                             | 202 |

### Wasserstoff :

|                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------|-----|
| Metallische Natur des Wasserstoffs . . . . .                     | 202 |
| Condensation des Wasserstoffs auf Nickel und Palladium . . . . . | 203 |
| Wirkung des von Palladium absorbirten Wasserstoffgases . . . . . | 203 |
| Atmosphärische Niederschläge . . . . .                           | 204 |

### Sauerstoff :

|                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Darstellung aus atmosphärischer Luft . . . . .                                                               | 204 |
| Wirkung der Substanzen, welche die Entwicklung des Sauerstoffs aus chloresaurem Kali beschleunigen . . . . . | 205 |

## Inhaltsverzeichnis.

|                                                        |     |
|--------------------------------------------------------|-----|
| er im Wasser gelösten Luft . . . . .                   | 206 |
| ng durch Verbrennen von Wasserstoff . . . . .          | 207 |
|                                                        |     |
| n Leuchtgas . . . . .                                  | 207 |
| temperatur des Schwefelwasserstoffgases . . . . .      | 208 |
| er Schwefelwasserstoffsäure, Entwicklung derselben in  |     |
| torien und Arsengehalt . . . . .                       | 209 |
| asulfid . . . . .                                      | 210 |
| schwefel . . . . .                                     | 211 |
| ; von Jod auf unlösliche Sulfide . . . . .             | 212 |
| hlorschwefel; Fluorschwefel . . . . .                  | 213 |
| von schwefliger Säure auf Metalle . . . . .            | 214 |
| von Natrium- oder Zinkamalgam auf Schwefelsäure        | 215 |
| lsäure . . . . .                                       | 215 |
| Doppelschwefelsäure . . . . .                          | 217 |
| ureanhydrid gegen Chloride, gegen Selen, Tellur und    |     |
| . . . . .                                              | 219 |
| ureanhydrid gegen concentrirte Salpetersäure . . . . . | 220 |
| n Trithionsäure . . . . .                              | 221 |
|                                                        |     |
| en . . . . .                                           | 221 |
|                                                        |     |
| punkt; Verhalten gegen Hitze . . . . .                 | 222 |
| cht wässriger Lösungen von Bromwasserstoff . . . . .   | 223 |
|                                                        |     |
| cht wässriger Lösungen von Jodwasserstoff . . . . .    | 223 |
| erunreinigung von Jod durch Jodeyan . . . . .          | 224 |
| Blutlaugensalz . . . . .                               | 225 |
| rbindungen der Halogene : Trioxybromsäure . . . . .    | 225 |
| r- und -jodsäure . . . . .                             | 227 |
| rhältnisse der Halogene in den Sauerstoffverbindungen  | 228 |
| dsäure . . . . .                                       | 229 |
| a der Sauerstoffverbindungen der Halogene und ana-     |     |
| Oxyde . . . . .                                        | 230 |
|                                                        |     |
| :                                                      |     |
| der Alkalimetalle in Ammoniak . . . . .                | 231 |
| aus substituirtten Ammoniumverbindungen . . . . .      | 232 |
| ickstoffsäure, Azosulfosäuren . . . . .                | 232 |
| Stickoxyde . . . . .                                   | 235 |
| und Salpetersäure im Regenwasser . . . . .             | 236 |

|                                                        |     |
|--------------------------------------------------------|-----|
| Scheinbare Isomere der Untersalpetersäure . . . . .    | 237 |
| Darstellung von reiner salpetriger Säure . . . . .     | 237 |
| Chlorid, Bromid, Cyanid der Salpetersäure . . . . .    | 238 |
| Zersetzung der Salpetersäure durch die Wärme . . . . . | 239 |

**Phosphor :**

|                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Umwandlung der allotropischen Zustände des Phosphors in<br>einander . . . . .          | 241 |
| Verbrennung des Phosphors neben doppelt-chromsaurem Kali . . . . .                     | 241 |
| Phosphor gegen Ammoniak; Phosphor gegen Terpentinöl . . . . .                          | 242 |
| Phosphorwasserstoffgas . . . . .                                                       | 244 |
| Zersetzung des Phosphorchlorürs durch Wasser . . . . .                                 | 245 |
| Einwirkung von Phosphorchlorür auf Chloride und Anhydride . . . . .                    | 247 |
| Festes Phosphoroxychlorid und Phosphoroxybromchlorid . . . . .                         | 250 |
| Constitution des Phosphoroxychlorids; Phosphoroxychlorid gegen<br>Borchlorid . . . . . | 250 |
| Pyrophosphorsäurechlorid . . . . .                                                     | 251 |
| Phosphorsulfochlorid; Phosphorsulfobromid . . . . .                                    | 253 |
| Darstellung von Phosphorsäure . . . . .                                                | 254 |
| Umwandlung von dreibasisch-phosphors. Silber in metaphosphor-<br>saures . . . . .      | 254 |

**Arsen :**

|                                                      |     |
|------------------------------------------------------|-----|
| Arsen in Pyriten; Sulfide des Arsens . . . . .       | 254 |
| Umwandlung von Arsensulfür in Arsenchlorür . . . . . | 255 |

**Bor :**

|                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------|-----|
| Borsäure gegen Schwefelsäureanhydrid; Borchlorid gegen Schwefel . . . . . | 256 |
|---------------------------------------------------------------------------|-----|

**Kohlenstoff :**

|                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Verhalten des Diamants in der Hitze . . . . .                                              | 256 |
| Natur des Kohlenstoffs im Meteoreisen . . . . .                                            | 258 |
| Verbrennung des Kohlenstoffs; Analyse der in Steinkohlen ent-<br>haltenen Gase . . . . .   | 258 |
| Einwirkung von Schwefel auf Kohlenstofftetrachlorid . . . . .                              | 259 |
| Chlorbromkohlenstoffe . . . . .                                                            | 259 |
| Kohlensulfid GS; starrer Schwefelkohlenstoff . . . . .                                     | 260 |
| Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs in Wasser und Verhalten<br>gegen Kalkhydrat . . . . . | 262 |
| Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs in Alkohol . . . . .                                  | 263 |
| Möglichkeit isomerer Kohlenoxysulfide . . . . .                                            | 264 |
| Einwirkung von Kohlenoxyd auf verschiedene Metalloxyde und<br>Metalle . . . . .            | 265 |
| Kohlensäuregehalt der Luft in öffentlichen Gebäuden . . . . .                              | 267 |
| Darstellung von Kohlensäure . . . . .                                                      | 268 |

**Silicium :**

|                                                   |     |
|---------------------------------------------------|-----|
| Scheinbare Verflüchtigung des Siliciums . . . . . | 268 |
| Siliciumchloride und -fluoride . . . . .          | 270 |
| Siliciumhexabromür; Siliciumoxychloride . . . . . | 273 |

**Metalle, Allgemeines :**

|                                            |     |
|--------------------------------------------|-----|
| Constitution der Metallammoniake . . . . . | 274 |
|--------------------------------------------|-----|

**Kalium :**

|                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------|-----|
| Freiwillige Zersetzung des sauren schwefligsauren Kalis . . . | 274 |
|---------------------------------------------------------------|-----|

**Natrium :**

|                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Künstliche Bildung von Steinsalz . . . . .                                            | 274 |
| Natriumdicarbonat; Isomorphismus von salpeters. Natron und<br>kohlens. Kalk . . . . . | 275 |
| Alkalisilicate . . . . .                                                              | 276 |

**Calcium :**

|                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Kohlensaurer Kalk . . . . .                                                                  | 276 |
| Löslichkeit von Calciumphosphat in kohlensäurehaltigem Wasser                                | 277 |
| Einwirkung von schwefliger Säure auf Calciumphosphat und andere<br>Metallphosphate . . . . . | 278 |
| Verhalten von phosphorsaurem Kalk . . . . .                                                  | 281 |

**Magnesium**

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| Magnesiumoxychloride . . . . . | 283 |
|--------------------------------|-----|

**Aluminium :**

|                                             |     |
|---------------------------------------------|-----|
| Darstellung einiger Thonerdesalze . . . . . | 285 |
| Alaun in Rhombendodekaëdern . . . . .       | 286 |

**Beryllium :**

|                      |     |
|----------------------|-----|
| Beryllerde . . . . . | 286 |
|----------------------|-----|

**Niobium und Ilmenium :**

|                                               |     |
|-----------------------------------------------|-----|
| Trennung und Verbindungen derselben . . . . . | 287 |
|-----------------------------------------------|-----|

**Zirkon und Titan :**

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| Oxychloride derselben . . . . . | 293 |
|---------------------------------|-----|

**Cer :**

|                                                    |     |
|----------------------------------------------------|-----|
| Atomgewicht und Formeln der Verbindungen . . . . . | 293 |
|----------------------------------------------------|-----|

**Eisen :**

|                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Einwirkung von Wasserdampf und Wasserstoff und von Kohlenoxyd auf Eisen, Eisenoxyduloxyd und Eisenoxyd . . . | 294 |
| Hammerschlag; Eisenoxydhydrat . . . . .                                                                      | 296 |
| Eisenjodate; Eisensubcarbonat . . . . .                                                                      | 298 |
| Krystallwassergehalt einiger schwefelsaurer Eisenoxyduldoppelsalze . . . . .                                 | 299 |
| Eisensäure . . . . .                                                                                         | 299 |

**Chrom :**

|                                                          |     |
|----------------------------------------------------------|-----|
| Darstellung des krystallisirten Chroms . . . . .         | 300 |
| Chromsäure . . . . .                                     | 301 |
| Kaliumdichromat gegen Salpetersäure . . . . .            | 303 |
| Chlorchromsaures Kali gegen Ammoniak . . . . .           | 303 |
| Kaliumamidochromat . . . . .                             | 304 |
| Kaliumbromchromat; Kaliumjodchromat; Chromoxychlorid . . | 306 |

**Nickel :**

|                                                        |     |
|--------------------------------------------------------|-----|
| Galvanische Zersetzung von Nickelsalzen . . . . .      | 307 |
| Doppelsalz von Chlornickel und Chlorammonium . . . . . | 308 |
| Atomgewicht des Nickels . . . . .                      | 309 |

**Kobalt :**

|                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------|-----|
| Atomgewicht des Kobalts; ammoniakalische Kobaltverbindungen | 309 |
| Einwirkung von Jod auf Kobalttriamin . . . . .              | 311 |

**Zink :**

|                                           |     |
|-------------------------------------------|-----|
| Zusammensetzung des künstlichen . . . . . | 311 |
| Bildung von Chlorzinkammon . . . . .      | 312 |

**Indium :**

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| Atomgewicht . . . . .                | 312 |
| Darstellung von Indiumoxyd . . . . . | 313 |

**Kupfer :**

|                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------|-----|
| Krystallisirtes Messing . . . . .                            | 314 |
| Verkupfern; künstliche Bildung von Azurit; Kupfersulfite . . | 315 |

**Blei :**

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| Bleilegirungen . . . . . | 316 |
|--------------------------|-----|

**Thallium :**

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| Thalliumdoppelsalz . . . . . | 317 |
|------------------------------|-----|

## Inhaltsverzeichnis.

### ad Zinn :

|                                                                             |     |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----|
| osphorsalz und Borax krystallisirte Titan- und Zinn-<br>bindungen . . . . . | 818 |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----|

### l :

|                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------|-----|
| lentgewicht; Crocus Antimonii; Schlippe'sches Salz                         | 825 |
| inigung von Schwefelantimon; Antimonchlorür; Antimon-<br>chlorür . . . . . | 826 |
| la. Antimonoxyd; Antimonsäurehydrate . . . . .                             | 828 |
| oxychloride . . . . .                                                      | 829 |

### b :

|                                              |     |
|----------------------------------------------|-----|
| la. Wismuthoxyd . . . . .                    | 829 |
| ialgehalt von Magisterium Bismuthi . . . . . | 830 |

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| stung von Uranrückständen . . . . . | 831 |
| la. Uranyl . . . . .                | 832 |

### m :

|                        |     |
|------------------------|-----|
| la. Molybdän . . . . . | 833 |
|------------------------|-----|

### n :

|                                                          |     |
|----------------------------------------------------------|-----|
| ewicht neutraler Lösungen von wolframs. Natron . . . . . | 833 |
|----------------------------------------------------------|-----|

### lber :

|                                          |     |
|------------------------------------------|-----|
| ne von Kalium und von Natrium . . . . .  | 835 |
| form des Quecksilberoxyds . . . . .      | 834 |
| berchlorür; Quecksilberchlorid . . . . . | 835 |

|                                                         |     |
|---------------------------------------------------------|-----|
| se Silber . . . . .                                     | 835 |
| keit und Atomgröße des Silbers . . . . .                | 837 |
| se Reaction des Silberoxyds . . . . .                   | 838 |
| er . . . . .                                            | 839 |
| erstellung von Silberlösungen; Jodsilber . . . . .      | 841 |
| er . . . . .                                            | 842 |
| saures Silber . . . . .                                 | 843 |
| von Schwefelsilber; Doppelsulfite des Silbers . . . . . | 844 |

|                                                   |     |
|---------------------------------------------------|-----|
| nation des Goldes; Reduction des Goldes . . . . . | 844 |
| oldecyanür gegen Jod . . . . .                    | 845 |

### ad Platinmetalle :

|                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------|-----|
| barkeit; Additionsproducte von Kaliumplatincyanür . . . . . | 846 |
|-------------------------------------------------------------|-----|

|                                                            |     |
|------------------------------------------------------------|-----|
| Additionsproducte von salpetrigsaurem Platinoxydalkali und |     |
| -ammoniak . . . . .                                        | 347 |
| Platinchlorid gegen schweflige Säure . . . . .             | 347 |
| Platinbasen . . . . .                                      | 349 |
| Hexatomige Iridiumverbindungen . . . . .                   | 354 |
| Iridiumäthylenverbindungen . . . . .                       | 355 |

## Organische Chemie.

### Allgemeines :

|                                                            |     |
|------------------------------------------------------------|-----|
| Synthesen durch nascirende Ameisensäure . . . . .          | 356 |
| Königswasserdämpfe gegen organische Verbindungen . . . . . | 357 |

### Cyanverbindungen :

|                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------|-----|
| Lösungsfähigkeit des flüssigen Cyans . . . . .                        | 357 |
| Cyan gegen alkoholische Salzsäure . . . . .                           | 358 |
| Ferridcyankalium: Darstellung und Verhalten gegen das Sonnenlicht     | 358 |
| Cyanverbindungen des Berylliums . . . . .                             | 359 |
| Kohlenoxydcyanür, versuchte Darstellung; Cyansäure . . . . .          | 360 |
| Isomeres Kaliumcyanat; Isodicyansäureäther; Phenylidicyanat . . . . . | 361 |
| Doppelsalze des Schwefelcyanquecksilbers . . . . .                    | 363 |
| Isoschwefelcyankalium . . . . .                                       | 364 |
| Persulfocyanäure . . . . .                                            | 365 |

### Kohlenwasserstoffe und Alkohole der Fettreihe :

|                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Normale Paraffine . . . . .                                                      | 366 |
| Aus salpetrigs. Aminbasen entstehende Alkohole . . . . .                         | 370 |
| Neue Klasse von Alkoholen, Acetylbenzolalkohol . . . . .                         | 370 |
| Gährungsalkohole und Derivate . . . . .                                          | 371 |
| Oxydation tertiärer Alkohole . . . . .                                           | 374 |
| Salpetersäureäther; Salpetrigsäureäther . . . . .                                | 375 |
| Methylalkohol aus Ameisensäure . . . . .                                         | 375 |
| Methylenjodid; Cyanoform; Sulfoform . . . . .                                    | 376 |
| Erstarrung von Chloroform, von Jodäthyl, von Aether . . . . .                    | 377 |
| Nitrirung des Chloroforms . . . . .                                              | 377 |
| Kohlenstofftetrabromid . . . . .                                                 | 378 |
| Aethylverbindungen . . . . .                                                     | 381 |
| Aethylchlorid gegen Chlor; Jodäthyl gegen alkoholische Kali-<br>lösung . . . . . | 383 |
| Darstellung von absolutem Alkohol; Aethylalkohol gegen Salze . . . . .           | 388 |
| Aethylalkohol gegen Jod und Salpetersäure . . . . .                              | 384 |
| Aethyläther; Chlorsubstitutionsproducte desselben . . . . .                      | 385 |



|                                                                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b><math>\beta</math>-Oxychloräther und Condensationsproduct des <math>\alpha</math>-Oxychloräthers</b>           |     |
| gegen Schwefelsäure . . . . .                                                                                     | 890 |
| Schwefeläthyle . . . . .                                                                                          | 890 |
| Aethylen . . . . .                                                                                                | 891 |
| Aethylenbromid gegen Wasser; Aethylidenbromid . . . . .                                                           | 892 |
| Aethylidenbromid; Glycoldinitrin . . . . .                                                                        | 893 |
| Aethylensulfoglycoläther; Acetylen und Allylen; Acetylenkupfer<br>gegen Aethylenjodür . . . . .                   | 894 |
| Derivate von Dinitrochlorkohlenstoff und von Perchloräthan . . . . .                                              | 895 |
| Isopropylchlorür gegen Chlor . . . . .                                                                            | 896 |
| Reindarstellung von Propyl- und Isobutylalkohol . . . . .                                                         | 897 |
| Glycerin : Siedepunkt, Lösungsfähigkeit, Verhalten gegen Chlor-<br>calcium . . . . .                              | 898 |
| Glycerinderivate . . . . .                                                                                        | 401 |
| Dichlorhydrindarstellung; Nitroglycerinexplosion . . . . .                                                        | 403 |
| Propylenverbindungen; Monochlorpropylen und Abkömmlinge . . . . .                                                 | 404 |
| Chlorjodpropylen . . . . .                                                                                        | 405 |
| Trichlorallyl gegen Chlor; Jodallylquecksilber . . . . .                                                          | 406 |
| Allylbromür gegen Bromwasserstoff . . . . .                                                                       | 407 |
| Jodallyl; Allylalkohol: Oxydation, Verwandlung des Chlorürs in<br>Dichlorhydrin; Senfölvorkommen . . . . .        | 408 |
| Jodwasserstoffs. Allylen; Propargyläther . . . . .                                                                | 409 |
| Normaler Butylalkohol . . . . .                                                                                   | 411 |
| Trimethylcarbinol . . . . .                                                                                       | 415 |
| Umwandlung desselben in Isobutylalkohol . . . . .                                                                 | 416 |
| Butylglycol, Bildung; Erythritderivate . . . . .                                                                  | 417 |
| Isomere des Amyls; Quintane . . . . .                                                                             | 418 |
| Amylalkohol, secundärer . . . . .                                                                                 | 419 |
| Amylen; Amylendinitrin . . . . .                                                                                  | 420 |
| Hexylalkohol . . . . .                                                                                            | 420 |
| Dimethylpseudopropylcarbinol . . . . .                                                                            | 421 |
| Pinakon gegen Jodwasserstoff . . . . .                                                                            | 422 |
| Triäthylcarbinol . . . . .                                                                                        | 423 |
| Pseudoheptylen . . . . .                                                                                          | 424 |
| Salpetersäurecetyläther; Paraffin . . . . .                                                                       | 426 |
| <b>Aromatische Kohlenwasserstoffe und Derivate :</b>                                                              |     |
| Gesetzmäßigkeiten in der aromatischen Gruppe . . . . .                                                            | 430 |
| Constitution des Benzols, Ortsbestimmung aromatischer Verbindungen;<br>Constitution von Benzolderivaten . . . . . | 430 |
| Bildungsweise von Kohlenwasserstoffen . . . . .                                                                   | 434 |
| Neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe . . . . .                                                              | 435 |
| Chlor- und Bromverbindungen von Kohlenwasserstoffen gegen<br>Zink . . . . .                                       | 438 |
| Phenole gegen mehrbasische Säuren; Phenolfarbstoffe . . . . .                                                     | 438 |

|                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Benzol, Reinigung . . . . .                                                                                     | 444 |
| Benzol gegen Schwefel; Benzolhexachlorid . . . . .                                                              | 445 |
| Flüssiges Dibrombenzol . . . . .                                                                                | 446 |
| Tribrombenzol; Parabromnitrobenzol . . . . .                                                                    | 447 |
| Nitrobenzol gegen Kali . . . . .                                                                                | 448 |
| Dibromtoluol, Bromderivate des Toluols . . . . .                                                                | 449 |
| Bromtoluole gegen Natrium . . . . .                                                                             | 451 |
| Dimethylbenzol, krystallisiertes . . . . .                                                                      | 453 |
| Steinkohlentheerölproducte; Tollylenchlorid . . . . .                                                           | 454 |
| Styrolsynthese; Dibrompseudocumol . . . . .                                                                     | 455 |
| Thymocymol; Diphenyl . . . . .                                                                                  | 456 |
| Tetranitrodiphenyl; Tolanverbindungen . . . . .                                                                 | 458 |
| Benzyltetrachlorid gegen Zink; Diphenylformen-Darstellungs-<br>versuch; Stilben gegen Bromwasserstoff . . . . . | 460 |
| Lepidenderivate . . . . .                                                                                       | 461 |
| Benzylalkohol gegen Chlorcyan; secundärer Aethylbenzol-<br>alkohol . . . . .                                    | 462 |
| Isomere Alkohole $C_{14}H_{14}O_2$ . . . . .                                                                    | 462 |
| Phenol, Reinigung . . . . .                                                                                     | 467 |
| Phenol und Anisol gegen Benzylchlorid und Zink . . . . .                                                        | 468 |
| Pentachlorphenol; Nitrochlorphenole . . . . .                                                                   | 469 |
| Dinitrophenole; Phenoläther; Jodanisol . . . . .                                                                | 475 |
| Monochloressigsäure- und Amidoessigsäure-Phenol; Brenzcatechin-<br>bildung . . . . .                            | 476 |
| Resorcin, Chlorderivate; Trinitroresorcin . . . . .                                                             | 477 |
| Kresole des Steinkohlentheers . . . . .                                                                         | 479 |
| Bromkresol; Orcin gegen Zinkstaub; Chlororcine . . . . .                                                        | 480 |
| Trinitroorcine . . . . .                                                                                        | 481 |
| Umbelliferon; Thymol, Dinitrothymol . . . . .                                                                   | 488 |
| Trinitrothymolmethyläther; Hämatoxylin . . . . .                                                                | 484 |
| Naphtalin-Chlorderivate; Mononitronaphtalin gegen Bromwasser-<br>stoff . . . . .                                | 485 |
| Mono- und Dinitronaphtalin . . . . .                                                                            | 486 |
| Isodinaphtyl; Anthracen und Derivate . . . . .                                                                  | 487 |
| Nitroproducte des Anthracens . . . . .                                                                          | 488 |
| Constitution des Alizarins und Naphtazarins . . . . .                                                           | 489 |
| Alizarin: Reindarstellung, Absorptionsspectrum, künstliches . . . . .                                           | 489 |
| Anthraflavinsäure (isomeres Alizarin) . . . . .                                                                 | 490 |
| Frangulinsäure . . . . .                                                                                        | 492 |

#### Verbindungen der Alkoholradicale mit einigen Ele- menten:

|                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------|-----|
| Reductionsproducte des Kieselsäureäthers und Derivate . . . . . | 493 |
| Stanntriäthyl . . . . .                                         | 501 |
| Stanntriäthylphenyl . . . . .                                   | 502 |

## Inhaltsverzeichnis.

### Aldehyde, Ketone, Chinone:

|                                                                                                          |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Aldehyd auf der Spiritusfabrikation . . . . .                                                            | 503 |
| Aldehyd gegen Aethylalkohol . . . . .                                                                    | 505 |
| Aldehydammonium; Acetaldehyd gegen Chlor; Verbindung von Aldehyd und Sulfaldehyd . . . . .               | 506 |
| Aldehyd gegen Ammoniak; Chloraldehyd gegen Ammoniak; Dichloraldehyd gegen Phosphorsuperchlorid . . . . . | 507 |
| Aldehyd . . . . .                                                                                        | 508 |
| Aldehyd gegen Alkohole und gegen Amide . . . . .                                                         | 510 |
| Aldehyd gegen Chlorbromphosphor; Chloralhydrat; Chloralalkoholat gegen Phosphorsuperchlorid . . . . .    | 512 |
| Aldehyd . . . . .                                                                                        | 513 |
| Aldehyd . . . . .                                                                                        | 514 |
| Aldehyd mit Kaliumcarbonat; Benzaldehyd . . . . .                                                        | 517 |
| Aldehydreihe, Constitution . . . . .                                                                     | 519 |
| Aldehyd . . . . .                                                                                        | 520 |
| Aldehyd der Naphtotellure und der Isonaphtotellure . . . . .                                             | 521 |
| Aldehyd. Campher . . . . .                                                                               | 522 |
| Aldehydation der Acetone . . . . .                                                                       | 523 |
| Aldehyd gegen Alkalidisulfite, gegen Quecksilberoxyd . . . . .                                           | 527 |
| Aldehyd gegen Chlor . . . . .                                                                            | 529 |
| Aldehyd. Cyanhydrin; Chlor- und Cyanacetone . . . . .                                                    | 530 |
| Aldehydationsproducte eines Gemenges von butters. und essigs. Calcium . . . . .                          | 532 |
| Aldehyd. non; Acetophenon gegen Brom . . . . .                                                           | 534 |
| Aldehyd. phenon . . . . .                                                                                | 535 |
| Aldehyd. ylbenzophenon . . . . .                                                                         | 536 |
| Aldehyd. martige Derivate des Thymols . . . . .                                                          | 537 |
| Aldehyd. naphtochinon, Naphtazarin . . . . .                                                             | 541 |
| Aldehyd. rachinon gegen Phosphorsuperchlorid; $\alpha$ -Dinitroanthrachinon . . . . .                    | 543 |
| Aldehyd. anthrachinon . . . . .                                                                          | 545 |

### Alkohole der Fettreihe:

|                                                                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Alkohole. Chloride zweibasischer Säuren . . . . .                                                                            | 546 |
| Alkohole. Acete der sauren Gährung der Weizenkleie . . . . .                                                                 | 547 |
| Alkohole. Iodid gegen Silber und Kupfer . . . . .                                                                            | 547 |
| Alkohole. Säure; Verbindungen von essigs. Natrium mit Wasser . . . . .                                                       | 548 |
| Alkohole. u. Kalium, Elektrolyse; Trichloroessigsäure . . . . .                                                              | 549 |
| Alkohole. und Tribromoessigsäure . . . . .                                                                                   | 550 |
| Alkohole. essigsäure, Elektrolyse . . . . .                                                                                  | 552 |
| Alkohole. Ätherderivate der Essigsäure; Glycolsäureäthyläther; Constitution der Diglycolsäure und Glycolamidsäuren . . . . . | 553 |
| Alkohole. Säureäther gegen Natriumamalgam . . . . .                                                                          | 554 |
| Alkohole. Ionsäure . . . . .                                                                                                 | 554 |

|                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------|-----|
| Propions. Ammonium; Propionsäureäthyläther . . . . .                       | 557 |
| Aethylidenchlor- und Aethylenjodpropionsäure gegen Kalk . . . . .          | 557 |
| Milchsäure aus Zucker durch Gährung . . . . .                              | 560 |
| Milchsäure aus Zucker ohne Gährung . . . . .                               | 561 |
| Milchsäure aus Aceton . . . . .                                            | 562 |
| Acetylmilchsäure, Darstellungsversuch . . . . .                            | 563 |
| Synthetische Aethylenmilchsäure und Hydracrylsäure . . . . .               | 563 |
| Zink-Calciumdoppelsalz der Aethylenmilchsäure . . . . .                    | 564 |
| Fleischmilchsäure . . . . .                                                | 564 |
| Glycerinsäureäthyläther . . . . .                                          | 568 |
| Acrylsäure aus Allylalkohol . . . . .                                      | 568 |
| Buttersäure verschiedenen Ursprungs . . . . .                              | 569 |
| Reindarstellung der Normalbuttersäure; Gährungsbuttersäure . . . . .       | 571 |
| Butters. Calcium; Isobuttersäureoxydation . . . . .                        | 572 |
| Berylliumtartrate; Weinstein . . . . .                                     | 573 |
| Monochlorcrotonsäure . . . . .                                             | 573 |
| Monochlorquartenylsäure und Monochlortetracrylsäure . . . . .              | 575 |
| Phenakonsäure (Fumarsäure) . . . . .                                       | 579 |
| Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs . . . . .                           | 580 |
| Normale Valeriansäure . . . . .                                            | 588 |
| Valeriansaures Calcium . . . . .                                           | 591 |
| Monochlorcitramalsäure . . . . .                                           | 591 |
| Chlorcitramalsäure und Citramalsäure, Constitution . . . . .               | 593 |
| Citraconsäure gegen Untersalpetersäure; Itaconsäure, Elektrolyse . . . . . | 594 |
| $\beta$ -Pyroschleimsäure; Capronsäure in käuflicher Buttersäure . . . . . | 594 |
| Capronsäure . . . . .                                                      | 595 |
| Aethyldiacetsäure; Chlor- und Brommuconsäure . . . . .                     | 596 |
| Citronensäure gegen Bromwasserstoff und Jodwasserstoff . . . . .           | 597 |
| Gluconsäure und Lactonsäure, Basicität . . . . .                           | 598 |
| Caprinsäure aus ungarischem Weinfuselöl . . . . .                          | 599 |

#### Aromatische Säuren :

|                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Dibenzoyl, versuchte Darstellung . . . . .                                             | 600 |
| Benzoylchlorid gegen Kaliumsulfhydrat; Benzoësäureäther gegen Natriumäthylat . . . . . | 601 |
| Benzoësäurederivate . . . . .                                                          | 601 |
| Brombenzoësäure . . . . .                                                              | 604 |
| Orthobrombenzoësäure gegen Phosphorsuperchlorid . . . . .                              | 606 |
| Brombenzoësäuremethylether . . . . .                                                   | 607 |
| Metabrombenzoësäure . . . . .                                                          | 607 |
| Jodaethylsäure; Metajodbenzoësäure . . . . .                                           | 608 |
| Trihydrobenzoësäure; Benzoylbenzoësäure . . . . .                                      | 609 |
| Benzhydrylbenzoësäure . . . . .                                                        | 611 |
| Benzylbenzoësäure . . . . .                                                            | 612 |
| Benzilsäure; Salicylsäure gegen Phosphoroxychlorid . . . . .                           | 613 |

|                                                      |     |
|------------------------------------------------------|-----|
| Salicylsäure gegen Phosphorsuperbromid . . . . .     | 614 |
| Nitranissäure gegen Salpeterschwefelsäure . . . . .  | 614 |
| Dioxybenzoëssäure, neue . . . . .                    | 615 |
| 2,4 Dioxybenzoëssäure . . . . .                      | 617 |
| Protocatechusäure aus Oxybenzoëssäure . . . . .      | 619 |
| Dimethyl- und Diäthylprotocatechusäure . . . . .     | 620 |
| Dimethoxybenzoëssäure . . . . .                      | 622 |
| Methylenprotocatechusäure (Piperonylsäure) . . . . . | 623 |
| Aethylenprotocatechusäure . . . . .                  | 624 |
| Gallussäureäther . . . . .                           | 625 |
| Gerbsäure . . . . .                                  | 627 |
| Phtalsäure : Elektrolyse, Derivate . . . . .         | 631 |
| Dinitrophtalsäure . . . . .                          | 634 |
| Isophtalsäure aus Brombenzoëssäure . . . . .         | 634 |
| Isophtalsäure; Hexahydrophthalsäure . . . . .        | 636 |
| Mandelsäure . . . . .                                | 636 |
| Opiansäure gegen Schwefelsäure . . . . .             | 637 |
| Cumidinsäure . . . . .                               | 638 |
| Camphersäure und Verwandtes . . . . .                | 639 |
| Camphoronsäure . . . . .                             | 644 |
| Oxycamphoronsäure . . . . .                          | 647 |
| $\alpha$ -Naphthylcarbonsäure, Oxydation . . . . .   | 649 |
| Mellithsäure, Bildung . . . . .                      | 649 |
| Aus Mellithsäure dargestellte Säuren . . . . .       | 650 |

#### Sulfosäuren :

|                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Organische Schwefelsäurederivate . . . . .                                              | 654 |
| Methylirte Isäthionsäure . . . . .                                                      | 655 |
| Sulfomaleinsäure . . . . .                                                              | 655 |
| Brenzweinsulfosäure . . . . .                                                           | 657 |
| Acetonsulfosäure . . . . .                                                              | 658 |
| Mono-, di- und trichlormethylschwefligsaures Kalium gegen Aetzkali                      | 659 |
| Darstellung von aromatischen Sulfosäuren mittels Schwefelsäure-<br>oxychlorid . . . . . | 660 |
| Benzolsulfosäure; Isobrombenzolsulfosäure . . . . .                                     | 662 |
| Dibrombenzolsulfosäure . . . . .                                                        | 663 |
| Dibromnitrobenzolsulfosäure . . . . .                                                   | 665 |
| Nitrobenzolsulfosäure . . . . .                                                         | 666 |
| Sulfanilsäure; Benzoldisulfosäure . . . . .                                             | 667 |
| Toluolsulfosäuren, Oxydation . . . . .                                                  | 668 |
| Orthotoluolsulfosäure . . . . .                                                         | 669 |
| $\alpha$ -Bromtoluolsulfosäure und $\alpha$ -Toluolsulfosäure . . . . .                 | 672 |
| Sulfosäuren des Orthobromtoluols . . . . .                                              | 673 |
| $\beta$ -Parabromtoluolsulfosäure . . . . .                                             | 675 |
| Toluoldisulfosäure . . . . .                                                            | 676 |

|                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------|-----|
| Nitromesitylsulfosäure . . . . .                                | 677 |
| Gebromte $\alpha$ -Thymolsulfosäure . . . . .                   | 678 |
| Diphenylmonosulfosäure . . . . .                                | 679 |
| Dichlor- und Dibromanthracendisulfosäure . . . . .              | 680 |
| Paraphenolsulfosäure . . . . .                                  | 681 |
| $\beta$ -Kresolsulfos. Baryum gegen Brom . . . . .              | 682 |
| Anthrachinonmono- und -disulfosäure . . . . .                   | 683 |
| Benzoschwefelsäure, Identität mit Schwefelbenzoesäure . . . . . | 686 |
| Sulfobenzoësäuren und Sulfooxybenzoësäure . . . . .             | 686 |
| Bromsulfobenzoësäure und daraus entstehende Säuren . . . . .    | 687 |
| Disulfobenzoësäure . . . . .                                    | 691 |
| Sulfosalicylsäuren . . . . .                                    | 692 |

## Amine :

|                                                   |     |
|---------------------------------------------------|-----|
| Chlorhydrate des Hydroxylamins . . . . .          | 698 |
| Trennung der Aethylbasen . . . . .                | 695 |
| Nitrosodithylin . . . . .                         | 695 |
| Kyanmethin, Derivate . . . . .                    | 696 |
| Butylamin, normales . . . . .                     | 698 |
| Aethylenbasen, Darstellung . . . . .              | 699 |
| Guanidin; Methylguanidin . . . . .                | 700 |
| Acroleinammoniak, trockene Destillation . . . . . | 701 |
| Anilin; Thioanilin . . . . .                      | 702 |
| Anilin gegen Chlorschwefel . . . . .              | 703 |
| Anilin gegen Phosphor, gegen Chloral . . . . .    | 704 |
| Anilin mit Jodmetallen . . . . .                  | 705 |
| Methylierung im Anilin . . . . .                  | 706 |
| Methyldiphenylamin . . . . .                      | 707 |
| Dibromanilin, Tribromanilin . . . . .             | 708 |
| Dinitroanilin . . . . .                           | 709 |
| Phenylendiamin, neues . . . . .                   | 710 |
| Thiotoluidin . . . . .                            | 711 |
| Orthotoluidinderivate . . . . .                   | 712 |
| Ortho- und Metatoluidinderivate . . . . .         | 713 |
| Toluylendiamine, isomere . . . . .                | 715 |
| Triamidoorcin, Amidodiimidoorcin . . . . .        | 716 |
| Rosanilin, Theerfarbenentdeckung . . . . .        | 717 |
| Naphtylaminderivate . . . . .                     | 717 |
| Anthrachinon, Stickstoffverbindungen . . . . .    | 719 |
| Acridin . . . . .                                 | 721 |

## Azoverbindungen :

|                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------|-----|
| Constitution der Azoverbindungen . . . . .                  | 721 |
| Diazoverbindungen gegen schweflige Säure Alkalien . . . . . | 723 |

|                                         |     |
|-----------------------------------------|-----|
| Asoverbindungen des Resorcins . . . . . | 723 |
|-----------------------------------------|-----|

#### Amide :

|                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Amidhaltige Körper gegen unterbromigsaures Natron . . . . .                                | 726 |
| Amide gegen $\beta$ -Toluolsulfosäurechlorid; Acetamid gegen Salicyl-<br>aldehyd . . . . . | 727 |
| Chlor- und Jodacetamid . . . . .                                                           | 728 |
| Aethyl- und Diäthyl- diacetsäureamid . . . . .                                             | 729 |
| Propionamid und -anilid . . . . .                                                          | 730 |
| Harnstoff gegen salpetrige Säure . . . . .                                                 | 731 |
| Substituirte Harnstoffe und Sulfoharnstoffe . . . . .                                      | 732 |
| Sulfoharnstoff des Pseudotoluidins; Sulfoharnstoff gegen Aldehyd                           | 733 |
| Sulfoharnstoffe gegen salpetrige Säure . . . . .                                           | 734 |
| Biuret . . . . .                                                                           | 735 |
| Asparagin und Glutaminsäure . . . . .                                                      | 737 |
| Synthese des Asparagins . . . . .                                                          | 738 |
| Synthesen in der Harnsäuregruppe . . . . .                                                 | 739 |
| Synthese der Oxalursäure . . . . .                                                         | 742 |
| Allantoïn und Derivate . . . . .                                                           | 743 |
| Benzamid gegen Salpetrigsäureäthyläther . . . . .                                          | 746 |
| Amidsäuren, neue . . . . .                                                                 | 747 |

#### Amidosäuren :

|                                        |     |
|----------------------------------------|-----|
| Amidoderivate durch Ammoniak . . . . . | 747 |
| Kreatinin aus Harn . . . . .           | 748 |
| Leucin . . . . .                       | 749 |
| Diäthylidenlactamidsäure . . . . .     | 750 |
| Aromatische Amidosäuren . . . . .      | 751 |

#### Nitrile :

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| Brombenzonitril . . . . . | 752 |
|---------------------------|-----|

#### Picolinbasen :

|                                               |     |
|-----------------------------------------------|-----|
| Picolin gegen übermangansaures Kali . . . . . | 754 |
| Cyanin; Leucolinöl . . . . .                  | 755 |

|                  |     |
|------------------|-----|
| Indigo . . . . . | 756 |
|------------------|-----|

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| Indigotin, Löslichkeit . . . . . | 757 |
|----------------------------------|-----|

#### Phosphorbasen :

|                                               |     |
|-----------------------------------------------|-----|
| Phosphorwasserstoff gegen Jodäthyl . . . . .  | 757 |
| Zinkphosphid aus Zinkäthyl . . . . .          | 758 |
| Primäre und secundäre Phosphorbasen . . . . . | 759 |
| Monäthylphosphin; Diäthylphosphin . . . . .   | 761 |

|                                                  |     |
|--------------------------------------------------|-----|
| Methylphosphin . . . . .                         | 762 |
| Dimethylphosphin; Triäthylphosphinoxid . . . . . | 764 |
| Betaïn der Phosphorreihe . . . . .               | 766 |

**Alkaloïde :**

|                                                                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Superjodide der Alkaloïde . . . . .                                                                                       | 767 |
| Coniïnsynthese; Buxin; Opium . . . . .                                                                                    | 771 |
| Opiumbasen . . . . .                                                                                                      | 772 |
| Morphiumhydrocyanat; essigs. Morphin . . . . .                                                                            | 774 |
| Morphin gegen Chloressigsäure; Morphinderivate . . . . .                                                                  | 775 |
| Narcotin gegen Schwefelsäure . . . . .                                                                                    | 776 |
| Codeïn gegen Schwefelsäure, gegen Brom- und Jodwasserstoff-<br>säure . . . . .                                            | 777 |
| Chinin gegen Jodkalium und Eisenchlorid; Cinchonin und Chinin<br>gegen Salzsäure; neues Alkaloïd der Chinarinde . . . . . | 780 |
| Pfeilgifte; Beständigkeit des Strychnins . . . . .                                                                        | 781 |
| Blansanres Strychnin; Strychnin gegen salzsaures Aethylenoxyd . . . . .                                                   | 782 |
| Strychnin gegen Monochloressigsäure . . . . .                                                                             | 783 |
| Aconitin . . . . .                                                                                                        | 784 |
| Digitalin . . . . .                                                                                                       | 785 |
| Caffeldin; Piperidin . . . . .                                                                                            | 786 |
| Eserin . . . . .                                                                                                          | 788 |

**Cellulose, Stärkmehl, Dextrin :**

|                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Thiercellulose; Bau des Stärkmehls; Stärke und Dextrin gegen<br>Jod und Gerbsäure . . . . . | 789 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

**Zucker :**

|                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Zuckerarten gegen nascirenden Wasserstoff . . . . .                                         | 790 |
| Zucker-Kalk; Zucker-Kalk-Kohlensäure . . . . .                                              | 792 |
| Rohrzuckerverbindungen mit Alkalisalzen . . . . .                                           | 793 |
| Chlornatrium-Saccharat; Rohrzucker in Traubenzucker durch<br>Licht; Traubenzucker . . . . . | 795 |
| Milchzucker in einem Pflanzensaft; Milchzuckeranilid . . . . .                              | 797 |
| Anilide von Kohlehydraten . . . . .                                                         | 798 |
| Sorbit; Inosit; Bornesit . . . . .                                                          | 799 |
| Nitrodambonit und Nitrodambose . . . . .                                                    | 800 |

**Glycoside :**

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| Aesculin . . . . .              | 801 |
| Helicin; Glycyrrhizin . . . . . | 802 |

**Oele, Harze :**

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| Oele gegen Schwefelsäure . . . . . | 802 |
|------------------------------------|-----|



|                                                   |     |
|---------------------------------------------------|-----|
| Geraniumöl, Geraniol und Derivate . . . . .       | 808 |
| Pomeranzenschalenöl, Oxydationsproducte . . . . . | 806 |
| Argemoneöl; Wintergrünöl; Traubenkernöl . . . . . | 807 |
| Chamillenöl, blaues . . . . .                     | 808 |
| Weihrauch . . . . .                               | 809 |
| Erdharz . . . . .                                 | 810 |
| Kautschuk und Gutta-Percha . . . . .              | 811 |

## Pflanzenchemie :

|                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------|-----|
| Gerstenpflanze; Cimicifuga racemosa; Natal-Aloë . . . . .         | 811 |
| Caranna; Suppenpilz; Orchideenasche; Preiselbeeren . . . . .      | 812 |
| Wallnuß, Regianin und Regiansäure . . . . .                       | 813 |
| Persea gratissima; Pikrotoxin . . . . .                           | 814 |
| Acacia nilotica; Hibiscus esculentus; Bucheln; Vanille . . . . .  | 815 |
| Wilder Wein . . . . .                                             | 816 |
| Maulbeerblätter und Seidenraupen; Himalayathee . . . . .          | 817 |
| Atropa Belladonna und Datura Stramonium, Alkaloidgehalt . . . . . | 819 |
| Senesblätter, Cathartin . . . . .                                 | 820 |
| Tabak, Bestandtheile des Tabakrauchs . . . . .                    | 821 |
| Opium . . . . .                                                   | 824 |
| Coprosma grandifolia; Javanische Chinarinden . . . . .            | 825 |
| Chinarinden; Alkaloidgehalt von falschen . . . . .                | 826 |
| Bryonicin = Nitronaphtalin . . . . .                              | 827 |

## Gährung und Hefe :

|                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------|-----|
| Gährung . . . . .                                               | 827 |
| Fermente . . . . .                                              | 830 |
| Alkoholgährung; neue Gährungstheorie . . . . .                  | 832 |
| Alkoholische Gährung und Ernährung des Bierhefepilzes . . . . . | 833 |
| Buttersäuregährung . . . . .                                    | 834 |
| Hefenasche . . . . .                                            | 835 |
| Hefenfett . . . . .                                             | 836 |

## Eiweißkörper :

|                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------|-----|
| Proteinstoffe, Verhalten . . . . .                             | 836 |
| Eiweißkrystalle . . . . .                                      | 839 |
| Albuminabkömmlinge . . . . .                                   | 840 |
| Eiweiß und Umwandlung in Fibrin . . . . .                      | 841 |
| Umwandlung der Eiweißstoffe in Harnstoff; Paralbumin . . . . . | 842 |

## Thierchemie :

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| Glycogen . . . . .                  | 843 |
| Delphinfleischflüssigkeit . . . . . | 844 |
| Carnin aus Fleischextract . . . . . | 845 |

|                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------|-----|
| Fleischextractbestandtheile; Stickstoffgehalt des Fleisches . . . . . | 847 |
| Stickstoffausscheidung im Thierkörper . . . . .                       | 848 |
| Eiweißumsatz; Stoffwechsel . . . . .                                  | 849 |
| Verhalten von Kaliumjodat im Thierorganismus . . . . .                | 851 |
| Blut; Muskelgewebe; Milch . . . . .                                   | 851 |
| Mangan im Blut, in der Milch, im Ei . . . . .                         | 852 |
| Magensaft; Pepsinpräparate . . . . .                                  | 852 |
| Schwefelhaltiger Körper des Harns; Fleischmilchsäure im Harn          | 853 |
| Blut und Harn bei Leukämie; Blutgase . . . . .                        | 853 |
| Glycocholsäuredarstellung . . . . .                                   | 854 |
| Cholalsäure . . . . .                                                 | 855 |
| Chondrigen; Leim; Sericinsäure, Lanugininsäure . . . . .              | 857 |
| Wolle und Seide gegen Alkalien; Melolonthin . . . . .                 | 858 |
| Cimex-Larven; Xanthin in Harnsteinen . . . . .                        | 859 |
| Pferdedarmsteine; Fledermausexcremente . . . . .                      | 860 |
| Enormer Thongehalt einer Lunge . . . . .                              | 861 |

## Analytische Chemie.

### Allgemeines :

|                                                                                    |     |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Einseitig reactionäre Anschauung der Chemie . . . . .                              | 862 |
| Schwefelnatrium als Löthrohrreagens; Einäscherung mit Wis-<br>muthnitrat . . . . . | 863 |
| Der elektrische Strom zur Trennung und Bestimmung einiger<br>Metalle . . . . .     | 864 |
| Thonfilter . . . . .                                                               | 865 |
| Anwaschen gallertiger Niederschläge . . . . .                                      | 866 |
| Anwendung des Broms zur Analyse . . . . .                                          | 866 |
| Anwendung des unterbromigs. Natrons zur Analyse . . . . .                          | 867 |
| Fehlerquellen bei der Maassanalyse . . . . .                                       | 868 |
| Gasanalysen bei pflanzenphysiologischen Untersuchungen . . . . .                   | 869 |
| Bestimmung gasförmiger Explosionsproducte . . . . .                                | 869 |
| Wolkenlicht für Chromometrie; Classification der Gerüche . . . . .                 | 870 |
| Transpirationsanalyse; Analyse verschiedener Producte . . . . .                    | 870 |

### Erkennung und Bestimmung unorganischer Sub- stanzen :

|                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------|-----|
| Mineralwasseranalyse . . . . .                               | 871 |
| Trinkwasserprüfung . . . . .                                 | 872 |
| Bestimmung der freien Kohlensäure im Brunnenwasser . . . . . | 873 |
| Härtebestimmung des Wassers . . . . .                        | 875 |
| Ammoniakbestimmung in Fluß- und Brunnenwässern . . . . .     | 876 |

# Inhaltsverzeichnis.

|                                                                              |             |
|------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Bestimmung stickstoffhaltiger und organischer Substanzen im Wasser . . . . . | 877         |
| Bestimmung der Salpetersäure und salpetrigen Säure im Regenwasser . . . . .  | 878         |
| Bestimmung des Schwefels in Pyriten . . . . .                                | 878         |
| Bestimmung des Schwefels im Roheisen . . . . .                               | 880         |
| Bestimmung des Schwefels und Phosphors im Eisen . . . . .                    | 881         |
| Bestimmung des Schwefels in Steinkohlen und Koks . . . . .                   | 882         |
| Bestimmung des Schwefels im Thonerdeultramarin . . . . .                     | 883         |
| Nachweis von Schwefel im Leuchtgas . . . . .                                 | 883         |
| Bestimmung von Schwefelwasserstoff neben Kohlensäurewasserprüfung . . . . .  | 885         |
| Kalkprüfung . . . . .                                                        | 886         |
| Nachweis freier Salzsäure in Vergiftungsfällen . . . . .                     | 889         |
| Nachweis von Chlor-, Brom- und Jodsilber . . . . .                           | 890         |
| Bestimmung der Flußsäure . . . . .                                           | 890         |
| Bestimmung des Stickstoffgehalts der Düngemittel . . . . .                   | 891         |
| Nachweis auf salpetrige Säure . . . . .                                      | 891         |
| Bestimmung der salpetrigen Säure in der Schwefelsäure . . . . .              | 891         |
| Nachweis der Salpetersäure . . . . .                                         | 893         |
| Säurebestimmung; Salpeterprüfung . . . . .                                   | 894         |
| Ammoniakbestimmung mittels Magnesia . . . . .                                | 895         |
| Nachweiserkennung; Nachweis im Brod . . . . .                                | 895, 896    |
| Nachweiserkennung im Roheisen, Stahl und Stabeisen . . . . .                 | 896         |
| Nachweis der phosphorsäurehaltigen Dünger . . . . .                          | 897 bis 903 |
| Nachweiserkennung in Superphosphaten . . . . .                               | 903         |
| Nachweiserkennung . . . . .                                                  | 906         |
| Nachweis der Phosphorsäure durch Molybdänsäure . . . . .                     | 907         |
| Nachweiserkennung mittels Uranlösung . . . . .                               | 908         |
| Nachweis der phosphor. Ammoniak-Magnesia . . . . .                           | 909         |
| Trennung von phosphor. und arsen. Ammoniak-Magnesia . . . . .                | 910         |
| Bestimmung . . . . .                                                         | 911         |
| Metrische Bestimmung der arsenigen Säure und der Arsenikure . . . . .        | 913         |
| Stickstoffbestimmung . . . . .                                               | 913         |
| Nachweiserkennung . . . . .                                                  | 914         |
| Nachweiserkennung im Gußeisen und Stahl . . . . .                            | 914         |
| Bestimmung in Silicaten . . . . .                                            | 915         |
| Nachweis von Kali und Natron . . . . .                                       | 916         |
| Bestimmung des Natronhydrats neben Natriumcarbonat . . . . .                 | 917         |
| Nachweis der Magnesia von Kali und Natron; Kalkbestimmung . . . . .          | 918         |
| Trennung der Thonerde; Nachweis von Alaun im Mehl und Brod . . . . .         | 919         |
| Bestimmung des Chromeisensteins . . . . .                                    | 920         |
| Bestimmung in Erzen . . . . .                                                | 921         |

|                                                                                        |          |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Chrom Eisensteinanalyse . . . . .                                                      | 922      |
| Titrierung des Eisenoxys mittels Jodkalium . . . . .                                   | 923      |
| Volumetrische Bestimmung des Eisens und Ferrocyan . . . . .                            | 924      |
| Trennung des Eisenoxys von Nickel- und Kobaltoxydul . . . . .                          | 927      |
| Bestimmung und Fällung von Mangan und Zink . . . . .                                   | 928      |
| Braunsteinprüfung . . . . .                                                            | 929      |
| Trennung des Nickels von Kobalt, des Zinks vom Nickel . . . . .                        | 930      |
| Unterscheidung von Zink, Mangan, Kobalt und Nickel . . . . .                           | 930      |
| Zinkbestimmung . . . . .                                                               | 931      |
| Trennung von Zink und Blei . . . . .                                                   | 932      |
| Kupfer : Bestimmung, Nachweis, Trennung von Nickel . . . . .                           | 933      |
| Volumetrische Bestimmung des Kupfers . . . . .                                         | 934      |
| Titrierung des Kupfers im Messing . . . . .                                            | 936      |
| Zinnanalyse . . . . .                                                                  | 937      |
| Trennung des Zinnoxys von Wolframsäure . . . . .                                       | 938      |
| Antimonbestimmung . . . . .                                                            | 939      |
| Fällung des Schwefelantimons . . . . .                                                 | 940      |
| Trennung des Eisenoxys vom Uranoxyd und Phosphorsäurebestimmung mittels Uran . . . . . | 941      |
| Molybdänsäurebestimmung; Trennung der Molybdänsäure von Phosphorsäure . . . . .        | 941, 942 |
| Bestimmung löslicher Vanadate . . . . .                                                | 942      |
| Silber und Gold : Bestimmung in Erzen . . . . .                                        | 943      |

#### Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen :

|                                                                                            |          |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Elementaranalyse : Bestimmung der Haloide; Stickstoffbestimmung mit Natronkalk . . . . .   | 944      |
| Blausäurenachweis . . . . .                                                                | 945      |
| Alkoholnachweis, Alkoholometrie . . . . .                                                  | 947      |
| Chloralhydratprüfung . . . . .                                                             | 948      |
| Phenolnachweis, Carbonsäureprüfung . . . . .                                               | 949, 950 |
| Reaction auf freie Phenolhydroxyle in aromatischen stickstofffreien Verbindungen . . . . . | 951      |
| Bleisuckerprüfung; Schmierseifenprüfung . . . . .                                          | 952      |
| Citronensäure : Prüfung auf Weinsäure, Bestimmung . . . . .                                | 953, 954 |
| Gerbsäure, Gerbstoff : Bestimmung . . . . .                                                | 954      |
| Volumetrische Bestimmung des typischen Wasserstoffs in Ammoniakbasen . . . . .             | 956      |
| Opiumprüfung . . . . .                                                                     | 957      |
| Chinarindenprüfung . . . . .                                                               | 958      |
| Trennung des Chinins vom Chinidin . . . . .                                                | 961      |
| Curarinnachweis . . . . .                                                                  | 962      |
| Strychninnachweis . . . . .                                                                | 964      |
| Zucker : Bestimmung, Prüfung . . . . .                                                     | 965      |

|                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------|-----|
| Prüfung von Most, von Fruchtsäften, von Wein . . . . .      | 966 |
| Prüfung von Bier, von Olivenöl . . . . .                    | 967 |
| Erkennung von Farbstoffen . . . . .                         | 967 |
| Harn : Prüfung und Analyse . . . . .                        | 968 |
| Nachweis und Bestimmung des Indicans insbesondere im Harn . | 969 |
| Blutnachweis . . . . .                                      | 969 |
| Milchprüfung . . . . .                                      | 970 |
| Apparate . . . . .                                          | 971 |

## Technische Chemie. .

### Metalle, Legierungen :

|                                                        |              |
|--------------------------------------------------------|--------------|
| Gold . . . . .                                         | 975          |
| Silber . . . . .                                       | 977          |
| Trennung der Edelmetalle vom Blei . . . . .            | 979          |
| Rösten schwefelhaltiger Erze . . . . .                 | 980          |
| Nasse Verarbeitung schwefelhaltiger Erze . . . . .     | 982          |
| Freiburger Hüttenbetrieb; Bleirauch . . . . .          | 983          |
| Weichblei . . . . .                                    | 984          |
| Kupfer . . . . .                                       | 986          |
| Thallium . . . . .                                     | 987          |
| Zinn; Zink; Bronze . . . . .                           | 988          |
| Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl . . . . .            | 989 bis 1004 |
| Manganlegierungen; Lüsterfarben auf Metallen . . . . . | 1004         |
| Metallüberzüge . . . . .                               | 1005         |

### Metalloide, Säuren, Oxyde, Salze :

|                                                                                                |               |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Sauerstoff . . . . .                                                                           | 1006          |
| Wasser, Dampfkesselspeisewasser . . . . .                                                      | 1007          |
| Darstellung von Chlor, Brom, Jod . . . . .                                                     | 1009          |
| Schwefelsäure : Fabrikation, Concentration, Wiedergewinnung der<br>salpetrigen Säure . . . . . | 1010 bis 1014 |
| Arsengehalt der Producte von Sodafabriken . . . . .                                            | 1014          |
| Schwefel aus den Sodarückständen . . . . .                                                     | 1015          |
| Schwefelkohlenstoff, technische Verwendung . . . . .                                           | 1016          |
| Kieselguhr; Kalisalze von Kalusz; Alkalicarbonate; Wasserglas                                  | 1017          |
| Kalk; Aetzbaryt, Schwefelbaryum . . . . .                                                      | 1018          |
| Ultramarin . . . . .                                                                           | 1019          |
| Kobaltblau . . . . .                                                                           | 1022          |
| Mangans. und übermangans. Salze . . . . .                                                      | 1023          |
| Mennige . . . . .                                                                              | 1024          |

|                                                                |             |
|----------------------------------------------------------------|-------------|
| Schwefelcadmium . . . . .                                      | 1026        |
| Zinnober . . . . .                                             | 1027        |
| <b>Explosive Körper, Zündwaaren . . . . .</b>                  | <b>1028</b> |
| Salpeter und Natriumacetat . . . . .                           | 1028        |
| Flüssiges Feuer; Pyroxylin; Xylonit . . . . .                  | 1029        |
| Schießbaumwolle . . . . .                                      | 1030        |
| Nitroglycerin; Dynamit . . . . .                               | 1031        |
| Explosionsproducte . . . . .                                   | 1033        |
| Aufbewahrung von explosiven Körpern . . . . .                  | 1034        |
| Schwedische Zündhölzer . . . . .                               | 1034        |
| Natriumsünder . . . . .                                        | 1035        |
| Buntfeuer . . . . .                                            | 1036        |
| <b>Mörtel, Thonwaaren, Glas :</b>                              |             |
| Werthbestimmung feuerfester Thone . . . . .                    | 1036        |
| Chinesischer Porcellanthon : . . . . .                         | 1040        |
| Verbesserung von Thon . . . . .                                | 1041        |
| Kalk für hydraulischen Mörtel . . . . .                        | 1041        |
| Scott's Cement . . . . .                                       | 1042        |
| Portlandcement . . . . .                                       | 1048        |
| Wesen der Hydraulicität von Mörteln . . . . .                  | 1050        |
| Barytglas . . . . .                                            | 1053        |
| Altädisches Glas . . . . .                                     | 1054        |
| Uranglas; Goldrubinglas . . . . .                              | 1055        |
| Glasversilberung; Glasätzung . . . . .                         | 1058, 1059  |
| <b>Agriculturchemie, Dünger, Desinfection :</b>                |             |
| Absorption von Gasen durch Erdbestandtheile . . . . .          | 1059        |
| Drainwasser . . . . .                                          | 1060        |
| Bodenuntersuchung . . . . .                                    | 1061        |
| Humus . . . . .                                                | 1062        |
| Salpetrige Säure im Boden . . . . .                            | 1063        |
| Einfluß des Mergels auf den Ackerboden . . . . .               | 1065        |
| Salze im Boden . . . . .                                       | 1066        |
| Aufnahme verschiedener Substanzen durch die Pflanzen . . . . . | 1067        |
| Desinfection durch Chloralum . . . . .                         | 1068        |
| <b>Nahrungsmittel, animalische :</b>                           |             |
| Eier; Fleisch; Milch . . . . .                                 | 1069        |
| Fette . . . . .                                                | 1071        |
| Leim . . . . .                                                 | 1073        |
| Essbare Erde . . . . .                                         | 1074        |

**Nahrungsmittel, vegetabilische :**

|                                                           |      |
|-----------------------------------------------------------|------|
| Kartoffeln; Getreide; Mehl . . . . .                      | 1075 |
| Nahrungsmittelverfälschung; Stärkezucker . . . . .        | 1076 |
| Zucker : aus Zuckerrohr, aus Melonen, aus Rüben . . . . . | 1077 |
| Zuckersaftgewinnung durch Diffusion . . . . .             | 1078 |
| Knochenkohle bei der Zuckerfabrikation . . . . .          | 1078 |
| Zuckersaftreinigung durch schweflige Säure . . . . .      | 1082 |
| Apparat zum Decken der Zuckerbrode . . . . .              | 1082 |
| Zucker aus Melasse; Saccharimetrie . . . . .              | 1083 |
| Bier : Malzbereitung; secundäre Extractbildung . . . . .  | 1084 |
| Weingeist : Entfuselung . . . . .                         | 1085 |
| Wein : Erhitzen . . . . .                                 | 1085 |
| Weinsäurefabrikation; Weinessigfabrikation . . . . .      | 1086 |
| Trauben- und Obstwein . . . . .                           | 1087 |

**Heizung und Beleuchtung :**

|                                                              |      |
|--------------------------------------------------------------|------|
| Verbrennungswärme von Kohlen . . . . .                       | 1087 |
| Ofen für Kohlenstaub; Torf . . . . .                         | 1089 |
| Holz; Ozokerit; Paraffin . . . . .                           | 1090 |
| Petroleum . . . . .                                          | 1091 |
| Gasbeleuchtung : Petroleumgas . . . . .                      | 1095 |
| Steinkohlengas; Gas aus Theer . . . . .                      | 1096 |
| Spec. Gewicht von fetten Oelen; Werthbestimmung von Oelsamen | 1097 |
| Trocknende Oele für Firnisse . . . . .                       | 1099 |

**Pflanzen- und Thierfaser; Färberei :**

|                                                                                      |      |
|--------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Conservirung von Holz . . . . .                                                      | 1101 |
| Papier : Strohstoff, Leimen . . . . .                                                | 1102 |
| Unterscheidung der Gespinnstfasern; Fixirmittel; Beizen . . . . .                    | 1103 |
| Schwarzfärben und Beschweren der Seide . . . . .                                     | 1104 |
| Indigo . . . . .                                                                     | 1105 |
| Chinesisches Grün . . . . .                                                          | 1106 |
| Molybdänblau . . . . .                                                               | 1107 |
| Theerfarben; Colorimeter . . . . .                                                   | 1107 |
| Anilinfarben; Leukanilin . . . . .                                                   | 1108 |
| Jodgrün; Amaranthfärben von Wolle . . . . .                                          | 1109 |
| Anilinschwarz . . . . .                                                              | 1110 |
| Färben von Papier, Kautschuk u. s. w. mit Anilinfarben . . . . .                     | 1111 |
| Abziehen von Anilinfarben von Geweben; Werthbestimmung der<br>Anilinfarben . . . . . | 1112 |
| Palatin-Orange, Indulin . . . . .                                                    | 1113 |
| Anthracenfarben : künstliches Alizarin . . . . .                                     | 1113 |
| Verarbeitung der Abwässer von Krappfärbereien . . . . .                              | 1116 |

|                           |      |
|---------------------------|------|
| Aurin, Corallin . . . . . | 1118 |
| Rosoläure . . . . .       | 1120 |
| Cochenille . . . . .      | 1121 |

**Photographie :**

|                                                                                                                                                         |      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Gefäße für Silberlösungen; Zerstörung von Photographieen .                                                                                              | 1122 |
| Collodumpapier: Beschleunigung der Exposition . . .                                                                                                     | 1123 |
| Sensibilatoren; unsichtbare Bilder . . . . .                                                                                                            | 1124 |
| Photographiren mikroskopischer Präparate; Copiren auf photographischem Weg; Verstärkung von Kohlebildern; Lichtempfindlichkeit des Kautschuks . . . . . | 1126 |
| Erzeugung von Bildern durch Quecksilberdämpfe . . .                                                                                                     | 1127 |

**Mineralogie.****Allgemeines :**

|                                                                                      |      |
|--------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Aufgaben der Mineralchemie; Krystallographie . . .                                   | 1128 |
| Mikroskopie; Verbreitung von Baryum und Mangan; mineralogische Topographie . . . . . | 1129 |

**Metalloide :**

|                   |      |
|-------------------|------|
| Diamant . . . . . | 1129 |
| Graphit . . . . . | 1130 |

**Metalle :**

|                        |      |
|------------------------|------|
| Gold; Kupfer . . . . . | 1131 |
| Eisen . . . . .        | 1132 |

**Arsenide :**

|                                      |      |
|--------------------------------------|------|
| O'Rileyit . . . . .                  | 1132 |
| Arseneisen; Weißnickelkies . . . . . | 1133 |

**Sulfuride mit Antimon und Arsen :**

|                                             |            |
|---------------------------------------------|------------|
| Ullmannit; Kobaltglanz; Arsenkies . . . . . | 1134, 1135 |
|---------------------------------------------|------------|

**Sulfuride :**

|                                                                                  |      |
|----------------------------------------------------------------------------------|------|
| Antimonglanz; Eisenkies; Beyrichit . . . . .                                     | 1135 |
| Silberglanz; Bleiglanz; Zinkblende; Magnetkies; Silberkies .                     | 1136 |
| Kupferkies; Fahlerz; Schilfglaserz, Freieslebenit, Diaphorit; Julianit . . . . . | 1137 |



## Inhaltsverzeichnis

### Oxyde :

. . . . .  
 1 . . . . .  
     Zinnstein; Korund; Eis  
 teisen . . . . .  
 Chrysoberyll; Nadorit; M

### e Oxyde :

; Bauxit; Zirkon; Lithio

### Silicate RO, SiO<sub>2</sub> :

ande; Wollastonit .  
 ; Hypersthen . . .  
 rit; Monticellit; angeblo

### ilicate R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> :

pechlorit, Bismutoferrit

### Silicate mit RO und

. . . . .  
 it . . . . .  
 . . . . .  
 ownit; Pechstein; Tachy  
 herit; Granat; Idokras;  
 tonit . . . . .  
 ; Glimmer . . .

### e Silicate mit RO :

kink; Apophyllit; Serpe

### e Silicate mit R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :

. . . . .  
 . . . . .

### , Silicate mit RO und

olesit, Henlandit; Epistil  
 ith . . . . .  
 ith; Chabasit; Gmelinit;  
 armotom . . . . .  
 Sericit; Diabantachronny

### itanaten und Borater

it . . . . .  
 lin . . . . .

**Silicate mit Fluoriden und Sulfuriden :**

Topas; Humit; Lasurstein . . . . . 1161, 1162

**Titanate :**

Perowskit; Titaneisen . . . . . 1162, 1163

**Tantalate und Niobate . . . . . 1163**

Tantalit und Tapiolit . . . . . 1164

Pyrochlor; Yttrotantalit u. s. w., Euxenit . . . . . 1165

Wöhlerit . . . . . 1167

**Molybdate und Vanadinate :**

Isemannit; Eosit; Pucherit; Descloisit, Vanadinit, Dechenit 1168

**Wolframate :**

Scheelit; Wolfram . . . . . 1169, 1170

**Wasserfreie Phosphate :**

Montebrazit; Pyromorphit; Apatit . . . . . 1170

Phosphorit, Staffelit . . . . . 1171, 1172

**Wasserhaltige Phosphate :**

Vivianit; Ehlit; Cöruleolactin, Variscit; Andrewsit . 1172 bis 1174

**Arseniate :**

Bleiarzeniat; Pitticit . . . . . 1174

**Antimoniate :**

Eisenantimoniat . . . . . 1174

**Wasserfreie Carbonate :**

Weißbleierz . . . . . 1174

Aragonit, Kalkspath; Dolomit . . . . . 1175

Eisenspath; Zinkspath; Eisenzinkspath; Plumbocalcit . . 1176

Bäumit . . . . . 1177

**Wasserhaltige Carbonate :**

Zinkblüthe; Kupferlasur; Hydromagnesit . . . 1177, 1178

**borate :**

Boraxit; Winkworthit (Silicoborocalcit) . . . . . 1178

**Wasserfreie Sulfate :**

Schwerspath; Anhydrit . . . . . 1179

ratio

.

.

.

us O

.

.

.

.

t; B

.

.

.

.

.

Ge

.

teiner

l

ne

.

.

.

.

sen

.

in F

rph

.

|                               |      |
|-------------------------------|------|
| Bituminöse Schiefer . . . . . | 1199 |
| Porphyroïd . . . . .          | 1199 |

**Ältere krystallinische Gesteine :**

|                                                |      |
|------------------------------------------------|------|
| Granit . . . . .                               | 1200 |
| Syenit . . . . .                               | 1200 |
| Granulit . . . . .                             | 1200 |
| Quarsporphyr . . . . .                         | 1202 |
| Eklogit . . . . .                              | 1202 |
| Hypersthenfels . . . . .                       | 1202 |
| Epidotfels . . . . .                           | 1202 |
| Olivinfels . . . . .                           | 1203 |
| Gabbro . . . . .                               | 1203 |
| Diabas . . . . .                               | 1203 |
| Dioritische und diabasische Gesteine . . . . . | 1204 |
| Trappe und Felsitporphyr . . . . .             | 1204 |
| Pechstein ; Olivingabbro ; Liaskalk . . . . .  | 1205 |
| Serpentin . . . . .                            | 1205 |
| Ophit . . . . .                                | 1206 |
| Melaphyr . . . . .                             | 1206 |

**Jüngere krystallinische Gesteine :**

|                                                                |      |
|----------------------------------------------------------------|------|
| Andesit, Trachyt, Rhyolith . . . . .                           | 1207 |
| Basalt . . . . .                                               | 1208 |
| Kohlen im Contact mit Basalt . . . . .                         | 1209 |
| Dolerit, Tachylit . . . . .                                    | 1209 |
| Lavenanalysen . . . . .                                        | 1210 |
| Veränderungen in der flüssigen und erstarrenden Lava . . . . . | 1212 |

**Sedimentgesteine :**

|                                                                 |      |
|-----------------------------------------------------------------|------|
| Kalkstein, silurischer . . . . .                                | 1212 |
| Grobsandiger Liaskalkstein . . . . .                            | 1213 |
| Dolomit : Analyse, Löslichkeit in kohlensaurem Wasser . . . . . | 1214 |
| Eisbare Erde . . . . .                                          | 1215 |
| Mergel . . . . .                                                | 1215 |
| Schieferthon . . . . .                                          | 1216 |
| Sandsteine verschiedenen Ursprungs . . . . .                    | 1216 |
| Phosphorit sandstein . . . . .                                  | 1219 |
| Phosphoritconcretionen . . . . .                                | 1219 |
| Bohnerz . . . . .                                               | 1220 |
| Exanationen . . . . .                                           | 1220 |
| Fumarolen :                                                     |      |
| Vulkanische Efflorescenzen . . . . .                            | 1221 |

**Wasseruntersuchungen :**

|                                        |      |
|----------------------------------------|------|
| Allgemeines . . . . .                  | 1221 |
| Atmosphärische Niederschläge . . . . . | 1221 |
| Meerwasser . . . . .                   | 1222 |
| Tiefseeschlamm . . . . .               | 1222 |
| See- und Flußwasser . . . . .          | 1223 |
| Quellwasser : Deutsche . . . . .       | 1225 |
| Oesterreich - Ungarische . . . . .     | 1228 |
| Englische . . . . .                    | 1232 |
| Schottische . . . . .                  | 1233 |
| Amerikanische . . . . .                | 1233 |

**Meteoriten :**

|                                    |      |
|------------------------------------|------|
| Allgemeines . . . . .              | 1234 |
| Oesterreich - Ungarische . . . . . | 1237 |
| Indische . . . . .                 | 1238 |
| Afrikanische . . . . .             | 1238 |
| Amerikanische . . . . .            | 1239 |



## Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, daß die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . Reihe [Folge, série, series] ist.

|                               |            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|-------------------------------|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Am. Chemist</b>            | bedeutet : | The American Chemist, edited by Chas. F. Chandler und W. H. Chandler. — New-York.                                                                                                                                                                                                                                                              |
| <b>Ann. Chem. Pharm.</b>      | „          | Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von Wöhler, Liebig, Kopp; vom April 1871 an von F. Wöhler, J. Liebig, H. Kopp, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg.                                                                                                                                                              |
| <b>Ann. chim. phys.</b>       | „          | Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Boussingault, Regnault, Wurtz. — Paris.                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>Ann. min.</b>              | „          | Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| <b>Arch. néerland.</b>        | „          | Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, publiées par la société hollandaise des sciences à Harlem et redigées par E. H. v. Baumhauer. — La Haye.                                                                                                                                                                            |
| <b>Arch. Pharm.</b>           | „          | Archiv der Pharmacie, herausgegeben von H. Ludwig. — Halle a. S.                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| <b>Berg. Hütt. Ztg.</b>       | „          | Berg- und Hüttenmännische Zeitung, red. von Br. Kerl und Fr. Wimmer. — Leipzig.                                                                                                                                                                                                                                                                |
| <b>Berl. Acad. Ber.</b>       | „          | Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <b>Deutsch. ch. Ges. Ber.</b> | bedeutet : | Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <b>Bull. soc. chim.</b>       | „          | Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le compte rendu des travaux de la société et l'analyse des mémoires de chimie pure et appliquée; par M. M. J. Bouis, Ph. de Clermont, P. P. Dehérain, Ch. Friedel, A. Girard, Ch. Girard, Henninger, Fl. Le Blanc, A. Riche, G. Salet, P. Schützenberger, G. Vogt, E. Willm et Ad. Wurtz. |
| <b>Chem. Centr.</b>           | „          | Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| <b>Chem. News</b>             | „          | Chemical News, edited by W. Crookes. — London.                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>Chem. Soc. J.</b>          | „          | The Journal of the Chemical Society of London. — London.                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>Compt. rend.</b>           | „          | Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| <b>Dingl. pol. J.</b>         | „          | Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler. — Augsburg.                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <b>Gazz. chim. ital.</b>      | „          | Gazzetta chimica italiana. — Palermo.                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |

- Jahrb. geol. Reichsanst.** bedeutet : Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Wien.
- Jahrb. Min.** bedeutet : Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie; von G. Leonhard u. H. B. Geinitz. — Stuttgart.
- Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw.** bedeutet : Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft; herausgegeben von der medicinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — Leipzig.
- Instit.** „ L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. — Paris.
- J. pr. Chem.** „ Journal für praktische Chemie, herausgegeben von H. Kolbe. — Leipzig.
- Lond. geol. soc. Q. J.** bedeutet : The Quarterly Journal of the Geological Society. — London.
- Lond. R. Soc. Proc.** bedeutet: Proceedings of the Royal Society of London.
- Monit. scientif.** bedeutet : Le moniteur scientifique; Journal des sciences pures et appliquées; par le Dr. Quesneville. — Paris.
- N. Arch. ph. nat.** „ Archives des sciences physiques et naturelles, nouvelle période. — Genève.
- N. Jahrb. Pharm.** „ Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer; herausgegeben von F. Vorwerk. — Speyer.
- N. Petersb. Acad. Bull.** „ Bulletin de l'académie des sciences de St.-Petersbourg.
- N. Rep. Pharm.** „ Neues Repertorium für Pharmacie; von L. A. Buchner. — München.
- Pharm. J. Trans.** „ Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.
- Phil. Mag.** „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by R. Kane and W. Francis. — London.
- Pogg. Ann.** „ Annalen der Physik und Chemie; herausgegeben von J. C. Poggendorff. — Leipzig.
- Rep. Br. Assoc.** „ Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.
- Russ. Zeitschr. Pharm.** „ Pharmaceutische Zeitschrift für Rußland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg; redigirt von A. Casselmann.
- Sill. Am. J.** bedeutet : The American Journal of Science and Arts; J. D. Dana and B. Silliman. — New-haven.

**Vierteljahrsschr. pr. Pharm.** bedeutet : Vierteljahrsschr. für praktische Pharmacie; herausgegeben von G. C. Wittstein. — München.

**Wien. Acad. Ber.** bedeutet : Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.

**Zeitschr. anal. Chem.** „ Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden.

**Zeitschr. Chem.** „ Zeitschrift für Chemie; unter Mitwirkung von W. Lossen und K. Birnbaum herausgegeben von F. Beilstein, R. Fittig und H. Hübner. — Leipzig.

**Zeitschr. geol. Ges.** „ Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft. — Berlin.

Weitere Abkürzungen entsprechen den obigen oder den ausführlichen Titeln so nahe, daß von einer erschöpfenden Verzeichnung hier abgesehen werden darf.





In diesem Jahresbericht sind im Allgemeinen die von den betreffenden Verfassern angewendeten chemischen Formeln beibehalten worden. Die Symbole der Elemente bedeuten daher theils *Aequivalente* (Mischungsgewichte), theils *Atomgewichte*. Bei denjenigen Elementen, bei welchen ein Unterschied zwischen beiden Gewichten besteht, drücken die durchstrichenen Buchstaben die Atomgewichte der Elemente, die nicht durchstrichenen die Mischungsgewichte derselben aus. Wir geben im Folgenden eine Zusammenstellung der Atomgewichte und der Mischungsgewichte der Elemente :

|           |                                                |             |                      |             |                                |
|-----------|------------------------------------------------|-------------|----------------------|-------------|--------------------------------|
| Aluminium | { Al=18·7<br>Al=27·4                           | Kalium      | K=89                 | Sauerstoff  | { O=8<br>O=16                  |
| Antimon   | Sb=122                                         | Kobalt      | { Co=29·5<br>Co=59   | Schwefel    | { S=16<br>S=32                 |
| Arsen     | As=75                                          | Kohlenstoff | { C=6<br>C=12        | Selen       | { Se=89·5<br>Se=79             |
| Baryum    | { Ba=68·5<br>Ba=137                            | Kupfer      | { Cu=81·7<br>Cu=63·4 | Silber      | Ag=108                         |
| Beryllium | { Be=4·7 <sup>1)</sup><br>Be=7·0 <sup>2)</sup> | Lanthan     | { La=46<br>La=92     | Silicium    | { Si=14 <sup>4)</sup><br>Si=28 |
| Blei      | { Pb=108·5<br>Pb=207                           | Lithium     | Li=7                 | Stickstoff  | N=14                           |
| Bor       | Bo=11                                          | Magnesium   | { Mg=12<br>Mg=24     | Strontium   | { Sr=48·8<br>Sr=87·6           |
| Brom      | Br=80                                          | Mangan      | { Mn=27·5<br>Mn=55   | Tantal      | Ta=182                         |
| Cadmium   | { Cd=56<br>Cd=112                              | Molybdän    | { Mo=48<br>Mo=96     | Tellur      | { Te=64<br>Te=128              |
| Calcium   | { Ca=20<br>Ca=40                               | Natrium     | Na=23                | Thallium    | Tl=204                         |
| Cäsium    | Cs=133                                         | Nickel      | { Ni=29·5<br>Ni=58   | Thorium     | { Th=57·8<br>Th=115·6          |
| Cerium    | { Ce=46<br>Ce=92                               | Niobium     | Nb=94                | Titan       | { Ti=25<br>Ti=50               |
| Chlor     | Cl=35·5                                        | Osmium      | { Os=100<br>Os=200   | Uran        | U=60                           |
| Chrom     | { Cr=26<br>Cr=52                               | Palladium   | { Pd=58<br>Pd=106    | Vanadium    | V=51·3 <sup>5)</sup>           |
| Didym     | { Di=47·5<br>Di=95                             | Phosphor    | P=31                 | Wasserstoff | H=1                            |
| Eisen     | { Fe=28<br>Fe=56                               | Platin      | { Pt=99<br>Pt=198    | Wismuth     | Bi=208                         |
| Erbium    | { Er=56·8<br>Er=112·6                          | Quecksilber | { Hg=100<br>Hg=200   | Wolfram     | { Wo=92<br>Wo=184              |
| Fluor     | Fl=19                                          | Rhodium     | { Rh=52<br>Rh=104    | Yttrium     | { Y=80·8<br>Y=61·6             |
| Gold      | Au=196                                         | Rubidium    | Rb=85·4              | Zink        | { Zn=82·5<br>Zn=65             |
| Indium    | In=113·4 <sup>3)</sup>                         | Ruthenium   | { Ru=52<br>Ru=104    | Zinn        | { Sn=59<br>Sn=118              |
| Jod       | J=127                                          |             |                      | Zirkonium   | { Zr=45<br>Zr=90               |
| Iridium   | { Ir=99<br>Ir=198                              |             |                      |             |                                |

<sup>1)</sup> Wenn Beryllerde = BeO. — <sup>2)</sup> Wenn Beryllerde = Be<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — <sup>3)</sup> Indiumoxyd = In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — <sup>4)</sup> Wenn Kieselsäure = SiO<sub>2</sub>. — <sup>5)</sup> Wenn Vanadinsäure = VO<sub>2</sub>.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

Die abgekürzten Bezeichnungen der Maaße und Gewichte folgen der Aufstellung der kaiserlichen Eichungscommission. Dieselben „sollen möglichst geeignet sein, ein Gemeingut der Literaturen aller derjenigen Nationen zu werden, welche das metrische System anwenden“. (Sie unterscheiden sich von den kurz vorher von Friedrich Vieweg und Sohn ausgegangenen Vorschlägen durch die Vermeidung großer Buchstaben).

#### Längenmaaße :

|              |   |   |   |   |   |     |
|--------------|---|---|---|---|---|-----|
| Kilometer    | . | . | . | . | . | km  |
| Dekameter    | . | . | . | . | . | dkm |
| <i>Meter</i> | . | . | . | . | . | m   |
| Decimeter    | . | . | . | . | . | dcm |
| Centimeter   | . | . | . | . | . | cm  |
| Millimeter   | . | . | . | . | . | mm. |

#### Flächenmaaße :

|                          |   |   |   |   |   |      |
|--------------------------|---|---|---|---|---|------|
| Hektar                   | . | . | . | . | . | ha   |
| Quadratdekameter oder Ar | . | . | . | . | . | a    |
| Quadratmeter             | . | . | . | . | . | qm   |
| Quadratdecimeter         | . | . | . | . | . | qdc  |
| Quadratcentimeter        | . | . | . | . | . | qcm  |
| Quadratmillimeter        | . | . | . | . | . | qmm. |

#### Körpermaaße :

|                                  |   |   |   |   |   |       |
|----------------------------------|---|---|---|---|---|-------|
| Kubikmeter                       | . | . | . | . | . | obm   |
| Hektoliter                       | . | . | . | . | . | hl    |
| Kubikdecimeter oder <i>Liter</i> | . | . | . | . | . | l     |
| Kubikcentimeter                  | . | . | . | . | . | obcm  |
| Kubikmillimeter                  | . | . | . | . | . | obmm. |

#### Gewichte :

|              |   |   |   |   |   |     |
|--------------|---|---|---|---|---|-----|
| Kilogramm    | . | . | . | . | . | kg  |
| Dekagramm    | . | . | . | . | . | dkg |
| <i>Gramm</i> | . | . | . | . | . | g   |
| Decigramm    | . | . | . | . | . | deg |
| Centigramm   | . | . | . | . | . | cg  |
| Milligramm   | . | . | . | . | . | mg. |

#### Sonstige Maaßeinheiten :

|                           |   |   |   |   |   |           |
|---------------------------|---|---|---|---|---|-----------|
| Meterkilogramm            | . | . | . | . | . | mkg       |
| Atmosphäre                | . | . | . | . | . | atm       |
| Calorie oder Wärmeeinheit | . | . | . | . | . | cal       |
| Proa.                     | . | . | . | . | . | Procent   |
| Prom.                     | . | . | . | . | . | Promille. |

---



# Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Reusch (1) hat eine Abhandlung veröffentlicht über die Bezeichnung der Hemiëdrie bei Anwendung der stereographischen Projection. Das Wesen der *stereographischen Projection* besteht in Folgendem: von einem Punkte O im Innern des Krystalls werden Senkrechte auf alle Flächen desselben gefällt und bis zur Oberfläche einer aus O beschriebenen Kugel verlängert. Die so erhaltenen Flächenpole werden nun perspectivisch auf eine Ebene E dadurch projicirt, daß man dieselben mit einem Centrum C verbindet und die Schnittpunkte dieser Verbindungslinien mit E bestimmt. Als Centrum C dient aber ein auf der Kugeloberfläche passend gewählter Punkt, und als Projectionsebene eine durch O senkrecht zum Kugelhalbmesser OC gelegte Ebene. Jeder Krystallfläche entspricht nun im Allgemeinen eine parallele Gegenfläche, jedem Flächenpol ein diametraler Gegenpol. Wenn man daher in einer Projectionfigur p eines oberen Flächenpols sieht, so wird man zugleich an den Pol der Gegenfläche oder an diese Gegenfläche selbst denken. Wenn aber in Folge von *Hemiëdrie* oder Hemimorphie gewisse Flächen fehlen, so sind

Krystallkunde.  
Bezeichnung  
der Hemiëdrie  
durch stereo-  
graphische  
Projection.

(1) Pogg. Ann. 143, 46.

drei Fälle denkbar: 1) es ist nur der obere Pol  $p$  oder die ihm entsprechende Fläche vorhanden; 2) es ist nur die untere Gegenfläche vorhanden; 3) es fehlen Fläche und Gegenfläche. Diese drei Fälle unterscheidet Reusch durch die Symbole  $\overset{+}{p}$ ,  $\overset{-}{p}$ ,  $\overset{0}{p}$ , während das unbezeichnete Symbol  $p$  das gleichzeitige Vorhandensein von Fläche und Gegenfläche bedeutet. Die Symbole  $+$ ,  $-$ ,  $0$  könne man aber auch ohne Anwendung eines Buchstabens in die Nähe der Projectionspunkte setzen, wo dann der unbezeichnete Punkt die Existenz von Fläche und Gegenfläche bedeutet. Reusch erläutert diese Bezeichnungsweise durch einige Beispiele unter Beigabe betreffender Zeichnungen.

Isomorphie  
im triklinen  
Krystall-  
system.

Nach G. Tschermak (1) ist es denkbar, daß zwei isomorphe Körper vorkommen, deren einer ein Rhomboëder von  $89^\circ$ , der andere ein Rhomboëder von  $91^\circ$  Kantenwinkel zeigt, zwischen welchen also eine Form läge, die einem anderen Systeme angehört. Zwei isomorphe Körper des triklinen Systems haben nun gar keinen Winkel gemeinsam, sie sind in allen krystallographischen Elementen verschieden, sowohl die Axenverhältnisse als die Winkel der drei Krystallaxen sind bei dem einen Körper andere als bei dem zweiten. Man werde daher öfters auf größere Winkelunterschiede gefaßt sein müssen, als in den anderen Systemen, wie auch Topsøe's (2) Messungen an triklinen selen-sauren Salzen zeigen. Es spreche nach den bisherigen Erfahrungen kein Grund dagegen, *Albit* und *Anorthit* isomorph zu nehmen und also die Möglichkeit zuzugeben, daß diese beiden Verbindungen Mischkrystalle bilden, als welche sich die *Plagioklasse*, die triklinen Feldspathe, und z. B. auch der *Oligoklas* vom Vesuv betrachten ließen (3).

Aetzfiguren  
an Krystallen.

Heinr. Baumhauer (4) macht zu Seinen (5) Aufsätzen

(1) Pogg. Ann. **143**, 461 bis 468. — (2) Krystallografisk-kemiske Undersogelser over de selensure Salte. — (3) Vgl. Tschermak, Jahresber. f. 1865, 883. — (4) Pogg. Ann. **143**, 323. — (5) Jahresber. f. 1870, 6.

über die Aetzfiguren und den Asterismus an Krystallen die nachträgliche Bemerkung, daß Haushofer (1) schon früher den Kalkspath, sowie Krystalle von Dolomit, Alaun und Kaliumeisencyanür in dieser Richtung untersucht hat.

E. Weifs (2) hat Untersuchungen von Vogelsang (3) Krystallite. über Krystallite wiederholt, insbesondere mit Schwefel, welcher sich aus einem hemmenden Medium ausscheidet. Derselbe findet die von Letzterem beobachteten Erscheinungen sämtlich bestätigt und anerkennt das praktische Bedürfnis, sich der Bezeichnung „Krystalliten“ zu bedienen; hält aber in theoretischer Beziehung einen vermittelnden Zustand von amorphen und krystallinischen Körpern noch nicht für erwiesen. Es ließen sich vielmehr fast alle jene merkwürdigen Bildungen auf die eine oder andere Seite bringen und einzig die Unvollkommenheit der Beobachtungsmittel trage die Schuld, daß irgendwo Zweifel entstehen und bleiben; die Krystalliten selbst seien sonach in amorphe und krystallinische zu scheiden.

H. Vogelsang (4) zeigt, in einer Erwiderung auf das kritische Referat von Weifs, an Seinen Versuchen über *Schwefelkrystallite*, daß die thatsächliche Existenz der Krystalliten nicht bezweifelt werden könne. Unter den Kriterien für die Abgränzung der verschiedenen Molekularzustände gebühre unstreitig der doppelten Brechung oder der Polarisationswirkung, worauf sich Weifs in Seiner Entgegnung bezüglich der Schwefelkrystallite berufen hatte, eine hervorragende Stelle; aber man könne doch unmöglich bei der naiven Anschauung stehen bleiben, alles Doppelbrechende für fest und krystallinisch, alles Isotrope für amorph resp. flüssig zu erklären.

Fr. Klocke (5) theilt Beobachtungen und Bemerkungen über das Wachsthum der Krystalle mit. Wachsthum  
der Krystalle. Nach den

(1) Jahresber. f. 1866, 7. — (2) Pogg. Ann. 143, 324 bis 336. —  
(3) Jahresber. f. 1870, 7. — (4) Pogg. Ann. 143, 621. — (5) N.  
lehrb. Min. 1871, 369 bis 392, 571 bis 581.

Wachsthum  
der Krystalle.

vorliegenden Erscheinungen könne auf eine Zusammensetzung der Krystalle aus einzelnen Individuen ganz allgemein geschlossen werden. Für die Kenntniß des Wachstums komme es darauf an, durch Beobachtung an künstlichen Krystallen die Reihenfolge zu bestimmen, in welcher die einzelnen Lamellen sich an einander gelegt haben, da dieselbe Gruppierung mitunter auf verschiedenem Wege herbeigeführt sein könne. Klocke beschreibt ausführlich Seine betreffenden Untersuchungen des Wachstums von *Alaunkrystallen* unter verschiedenen Umständen hinsichtlich der Temperatur und Concentration der Mutterlauge, der Geschwindigkeit des Wachsens, der Lage des Krystalls in der Lauge.

Nach Untersuchungen von A. Brezina (1) über die Krystallform des *unterschwefelsauren Bleioxyds* und das Gesetz der trigonalen Pyramiden an circularpolarisirenden Substanzen ist der Einfluß der Schwere auf die Krystallbildung bedeutend und bewirkt nebst einer Verschiedenheit der Winkel auch eine solche der Ausbildung der oberen und unteren Seite; an letzterer waltet stets das Grundrhomboëder vor. Die auf einer Rhomboëderfläche liegenden Krystalle wachsen durch Schichtenanlagerung vorwiegend parallel den Flächen des Grundrhomboëders, die auf der Basis liegenden durch Schichtenbildung nach den oberen Flächen des Grund- und des Gegenrhomboëders. Bei größeren Krystallen treten regelmäßige Hohlräume auf.

Krystallogra-  
phisch opti-  
sche Unter-  
suchungen.

P. Groth (2) hat eine Abhandlung veröffentlicht über Apparate und Beobachtungsmethoden für krystallographisch-optische Untersuchungen. Derselbe beschreibt einen Polarisationsapparat, welcher zu allen bei krystallographisch-optischen Untersuchungen überhaupt vorkommenden Arbeiten dient und von Ihm mit möglichst ökonomischer Benutzung der einzelnen Theile für mehrere Zwecke construiert

(1) N. Jahrb. Min. 1871, 648. — (2) Pogg. Ann. 144, 34 bis 55.

wurde. Er geht dabei näher ein auf die Einrichtung und Anwendung desselben 1) als *Polarisationsinstrument*, 2) als *Stauroskop*, 3) als *Axenwinkelapparat*, 4) als *Goniometer*.

D. Mendelejeff (1) hat eine weitere (2) sehr umfassende Abhandlung über die periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen Elemente veröffentlicht. Derselbe bezeichnet als periodisches Gesetz die gegenseitigen Verhältnisse der Eigenschaften der Elemente zu deren Atomgewichten, welche auf alle Elemente anwendbar sind; diese Verhältnisse besitzen die Form einer periodischen Function. Er erörtert näher das Wesen des periodischen Gesetzes an zwei Tabellen. In der ersten, welche der von Ihm (3) früher gegebenen ähnlich ist, sind die Elemente nebst ihren Atomgewichten in grossen Perioden geordnet zusammengestellt. In der zweiten nachfolgend wiedergegebenen sind fast alle bekannten Elemente in Gruppen und Reihen geordnet, und zwar so, daß die Unterschiede in den paaren und unpaaren Reihen deutlich hervortreten. Durch die einem jeden Elemente angewiesene Stelle sollen nach zwei Richtungen hin seine wesentlichsten chemischen und physikalischen Eigenschaften angedeutet sein und zugleich das Gesetz veranschaulicht werden, daß die Eigenschaften der Elemente sich in periodischer Abhängigkeit von deren Atomgewichten befinden.

Allgemei-  
ne theore-  
tisch-chemische Un-  
tersuchun-  
gen.

Periodische  
Gesetzmäßig-  
keit der che-  
mischen Ele-  
mente.

(1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, 188 bis 229. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1869, 9. — (3) Jahresber. f. 1869, 10.



Periodische  
Gesetzmäßig-  
keit der che-  
mischen Ele-  
mente.

| Reihen | Gruppe I.<br>—<br>$R_2O$ | Gruppe II.<br>—<br>$RO$ | Gruppe III.<br>—<br>$R_2O_3$ | Gruppe IV.<br>$RH_4$<br>$RO_2$ | Gruppe V.<br>$RH_3$<br>$R_2O_5$ | Gruppe VI.<br>$RH_2$<br>$RO_3$ | Gruppe VII.<br>$RH$<br>$R_2O_7$ | Gruppe VIII.<br>—<br>$RO_4$        |
|--------|--------------------------|-------------------------|------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| 1      | H=1                      |                         |                              |                                |                                 |                                |                                 |                                    |
| 2      | Li=7                     | Be=9.4                  | B=11                         | C=12                           | N=14                            | O=16                           | F=19                            |                                    |
| 3      | Na=23                    | Mg=24                   | Al=27.3                      | Si=28                          | P=31                            | S=32                           | Cl=35.5                         |                                    |
| 4      | K=39                     | Ca=40                   | —=44                         | Ti=48                          | V=51                            | Cr=52                          | Mn=55                           | Fe=56, Co=59,<br>Ni=59, Cu=63.     |
| 5      | (Cu=63)                  | Zn=65                   | —=68                         | —=72                           | As=75                           | Se=78                          | Br=80                           |                                    |
| 6      | Rb=85                    | Sr=87                   | ? Yt=88                      | Zr=90                          | Nb=94                           | Mo=96                          | —=100                           | Ru=104, Rh=104,<br>Pd=106, Ag=108. |
| 7      | (Ag=108)                 | Cd=112                  | In=113                       | Sn=118                         | Sb=122                          | Te=125                         | J=127                           |                                    |
| 8      | Cs=133                   | Ba=137                  | ? Di=138                     | ? Ce=140                       | —                               | —                              | —                               | —                                  |
| 9      | (—)                      | —                       | —                            | —                              | —                               | —                              | —                               | —                                  |
| 10     | —                        | —                       | ? Er=178                     | ? La=180                       | Ta=182                          | W=184                          | —                               | Os=195, Ir=197,<br>Pt=198, Au=199. |
| 11     | (Au=199)                 | Hg=200                  | Tl=204                       | Pb=207                         | Bi=208                          | —                              | —                               | —                                  |
| 12     | —                        | —                       | —                            | Th=231                         | —                               | U=240                          | —                               | —                                  |

Einige Atomgewichte sind in der Tabelle gemäß dem periodischen Gesetze abgeändert; so steht beim Tellur in Uebereinstimmung mit demselben 135 und nicht die von Berzelius u. A. gegebene Zahl 138.

Durch diese Zusammenstellung der Elemente nach der GröÙe ihrer Atomgewichte stöÙt man auf eine überraschende Einfachheit in den gegenseitigen Verhältnissen. Z. B. enthalten die Reihen 2 und 3 alle leichten Elemente, mit den Atomgewichten 7 bis 36, und es ändert sich der Charakter der Elemente regelmäÙig und allmählig mit wechselnder GröÙe der Atomgewichte und zwar *periodisch*, d. h. in beiden Reihen auf gleiche Art, so daÙ die entsprechenden Glieder derselben Analoga sind: Na und Li, Mg und Be, C und Si, O und S u. s. w. So geben die entsprechenden Glieder beider Reihen gleiche Formen von Verbindungen, besitzen, wie man zu sagen pflegt, gleiche Werthigkeit. Am wichtigsten ist der Umstand, daÙ die Uebergänge von einem Element zu dem nächsten solche RegelmäÙigkeiten in den Verbindungsformen bieten, wie sie beim Vergleich der Wasserstoff- und der Sauerstoffverbindungen besagter Elemente sich zeigen. Diese RegelmäÙigkeit beweist, daÙ die angeführten Elemente eine natürliche Reihe bilden, in welcher keine Zwischenglieder anzunehmen sind. — Aber nicht bloÙ in den Verbindungsformen der nach der GröÙe der Atomgewichte geordneten Elemente läÙt sich ein regelmäÙiger Zusammenhang beobachten, sondern auch in anderen chemischen und physikalischen Kennzeichen. Zu Anfang der Reihen kommen Körper mit stark ausgeprägtem metallischem Charakter, am Ende stehen die Repräsentanten der Metalloide; erstere besitzen basische, letztere saure Eigenschaften; die in der Mitte stehenden Körper bilden ihren Eigenschaften nach die Uebergänge. — Die spec. Gewichte und Volume ändern sich regelmäÙig z. B. bei den Gliedern der Reihe 8. In letzterer nimmt die Flüchtigkeit bei den Anfangsgliedern ab von Na bis Si, weiterhin nimmt sie zu; dasselbe läÙt sich an den Oxyden beobachten, von welchen die mittleren,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , nicht flüchtig sind. — Entsprechende RegelmäÙigkeiten, z. B. der spec. Gewichte, zeigen auch die anderen Reihen, z. B. 7., deren Uebereinstimmung in den übrigen Eigen-

Periodische  
GesetzmäÙig-  
keit der che-  
mischen Ele-  
mente.

ten mit der vorhergehenden Reihe keiner weiteren Äußerung bedarf. Ueberhaupt sind solche Zusammenstellungen, wie die Tabelle bei näherem Vergleich erkennen für alle Elemente gültig, was auf eine innige Abhängigkeit der Eigenschaften der Elemente von deren Atomgewichten hinweist. Alle Functionen nun, durch welche diese ausgedrückt wird, kennzeichnen sich als periodische. Erst ändern sich die Eigenschaften der Elemente entsprechend zunehmenden Atomgewichten, dann wiederholen sie in einer neuen Reihe von Elementen, einer neuen Periode, mit derselben Regelmäßigkeit, wie in der vorhergehenden Reihe. Daher kann das periodische Gesetz folgendermaßen ausgedrückt werden: *Die Eigenschaften der Elemente, und folglich auch der aus ihnen gebildeten einfachen und zusammengesetzten Körper, befinden sich in periodischer Abhängigkeit von deren Atomgewichten.* — Mendelejeff erörtert näher die Länge einer Periode, oder die Anzahl der Glieder einer Periode, unterscheidet eine kleine Periode oder Reihe von 7 Gliedern von einer großen Periode aus 17 Gliedern, macht darauf aufmerksam, daß die Glieder der paaren Reihen untereinander, die der unpaaren Reihen untereinander eine größere Analogie zeigen, z. B. die der vierten und sechsten Reihe untereinander mehr Aehnlichkeit bieten als mit den Gliedern der fünften oder siebenten Reihe. In den Gliedern der unpaaren Reihen tritt mehr der metallische basische Charakter hervor, während die entsprechenden Glieder unpaarer Reihen eher saure Eigenschaften besitzen. — Die Differenz der Atomgewichte der auf einander folgenden paarigen Reihen ist ungefähr = 46, während die Elemente der dritten und vierten Reihe in den Atomgewichten eine Differenz von bloß 32 bis 36 zeigen. Dadurch werden die beobachtbaren Abweichungen erklärt, indem auch das gegenseitige Verhältniß der Elemente in ihren Eigenschaften ein bestimmtes sein müsse. In Folge der besonderen Erscheinungen in den Gliedern der zweiten Reihe beobachteten Erscheinungen

bezeichnet sie Mendelejeff als *typische* Elemente und rechnet zu ihnen auſser H auch Na und Mg. Diese typischen Elemente entsprechen den Anfangsgliedern homologer Reihen, welche bekanntlich nicht alle Eigenschaften der höheren Homologen besitzen. — Indem hier auf die näheren Ausführungen Mendelejeff's nur verwiesen werden kann, sei noch erwähnt, daß Derselbe weiterhin einige Folgerungen aus dem periodischen Gesetze genauer betrachtet und dasselbe anwendet: 1) zur Systematik der Elemente; 2) zur Bestimmung des Atomgewichts ungenügend untersuchter Elemente; 3) zur Bestimmung der Eigenschaften bis jetzt unbekannter Elemente; 4) zur Correction der Gröſſe der Atomgewichte; 5) zur Vervollständigung unserer Kenntnisse über die chemischen Verbindungsformen. In diesen Richtungen deutet schon die obige Zusammenstellung die Grundzüge an.

R. Gerstl (1) macht darauf aufmerksam, daß die Ideen von Mendelejeff (2) über ein natürliches System der Elemente vor einigen Jahren bereits von Odling (3) ausgesprochen worden seien. System der Elemente.

Mendelejeff (4) hat sich den eben erwähnten Artikel nicht verschaffen können, glaubt aber aus den Werken Odling's schliessen zu dürfen, daß entweder Odling's System von dem Seinigen verschieden sei, oder daß Dessen früheres dem Seinen ähnliches System von Demselben als mangelhaft aufgegeben worden sei. Mendelejeff macht noch einige weitere Prioritätsbemerkungen hinsichtlich der einschlägigen Abhandlungen von Lothar Meyer (5), von Blomstrand (6) und von Baumhauer (7).

M. Zängerle (8) macht ebenfalls auf gewisse Regel-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 132. — (2) Jahresber. f. 1869, 11. — (3) Watt's Dictionary of Chemistry, Artikel „Atomic Weights“. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 348. — (5) Jahresber. f. 1870, 9. — (6) Daselbst 15. — (7) Daselbst 14. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 571 bis 574.

mäßigkeiten in den Zahlenwerthen der auf die Beziehungen derselben zu den Elementen aufmerksam.

Werthigkeit,  
Quantivalence.

F. W. Clarke (1) stellt Betrachtungen über die Werthigkeitslehre.

C. W. Blomstrand (2) erörtert die Verbindungswerthe der Grundstoffe. Er stellt seine Ansichten über die allgemeinen Gesetze der Elemente mit besonderer Rücksicht auf die Metallammoniate kurz mit und dann Ergebnisse von Cleve's (3) fortgesetzten Untersuchungen über die Platinbasen besonderen Anlaß, an diesen Fragen noch einmal zurückzukommen. Er bestätigt die Ansicht, wonach die Verbindungen der Grundstoffe nach bestimmten Gesetzen veränderlich sind, die ihm als natürlichen chemischen Auffassung hervorzugehen.

Ch. R. A. Wright (4) führt die Verbindungen der Elemente zurück auf die hypothetische Verbindung von Uratome (ultimate atom) ein. Das Sauerstoffatom  $O = 16$  ist zusammengesetzt aus je dreiwerthigen Uratomen  $w = 8$ ; Stickstoff  $N = 14$  aus drei je dreiwerthigen Uratomen. Eine verschiedene Bindungsweise der Uratome bewirkt den Wechsel der Werthigkeit der bekannten Elemente.

Strukturformeln.

H. Kolbe (5) nennt in einem Aufsatze die Strukturformeln und die Lehre von der Bindung der Elemente eine neuere Art, die Constitution oder Struktur der Verbindungen zu erklären, einen Irrweg, der aus dem Unterschied der Grundsätze aus einander

(1) Chem. News 33, 86. — (2) Deutsch. Chem. Ges. Ber. 639. — (3) Vgl. diesen Jahresber. bei „Platin“ News 34, 189. — (4) J. pr. Chem. [2] 3, 127 1871, 459.

bei den Untersuchungen über die chemische Constitution der organischen Verbindungen ausgeht.

A. d. Claus (1) erwidert vom Standpunkt der Chemiker, welche Structurformeln schreiben.

G. C. Wittstein (2) erinnert Kolbe's Aufsatz gegenüber daran, daß Er schon vom Jahre 1856 an, also seit 15 Jahren, gegen den Typenschwindel in wiederholter und ausführlicher Motivirung protestirt habe, und zwar in den ersten 5 Jahren ganz allein. Kolbe und Mohr ignorirten völlig, wer Ihnen vorgearbeitet, d. h. die Bahn gebrochen habe. Da Sein Zweck, Vernichtung des Schwindels, erreicht sei, so fechte Ihn das Uebrige weniger an. Für Structur und sonstige chemische Verirrungen begnüge Er Sich jetzt nur noch mit der Waffe der Satyre.

S. Cannizzaro (3) theilt geschichtliche Bemerkungen und Betrachtungen mit über die Anwendung der chemischen Atomtheorie und der Formeln zum Ausdruck der Constitution der Verbindungen.

Chemische  
Atomtheorie  
und Constitu-  
tionsformeln.

E. J. Mills (4) giebt Betrachtungen über die Atomtheorie.

Atomtheorie

A. R. Leeds hat die Mittheilung von chemischen Tabellen fortgesetzt (5), indem Er zunächst (6) die revidirten Atomgewichte gemäß der alten Chemie nebst den betreffenden Forschern und dann (7) die Atomgewichte nebst zugehörigen Logarithmen und Werthigkeiten gemäß der neuen Chemie zusammenstellt.

Atom-  
gewichte-  
tabellen

Filopanti (8) schlägt eine neue chemische Nomenclatur vor.

Chemische  
Nomenclatur.

(1) J. pr. Chem. [2] 3, 266; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 459. —

(2) Vierteljahrschr. pr. Pharm. 30, 575; N. Jahrb. Pharm. 36, 217; Ann. Zeitschr. Pharm. 10, 577. — (3) Gazz. chim. ital. 1, 213, 293, 389, 567, 629. — (4) Phil. Mag. [4] 43, 112. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1870, 18. — (6) Chem. News 33, 30. — (7) Chem. News 33, 41. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 415.

Typo-  
Nucleus-  
Theorie.

O. Richter (1) entwickelt Seine Typo-Nucleus-Theorie und betrachtet in dem Licht derselben die chemische Constitution des Glycolalkohols und seiner Heterologen.

Constitution  
von Salzen.

J. A. Wanklyn (2) macht einige Bemerkungen über Constitution von Salzen unter Zugrundelegung eines dreiwertigen Natriums.

Natur des  
Hydrat-  
wassers.

Fr. Mohr (3) hat aus den Landolt'schen (4) Tafeln eine Anzahl Gruppen von isomeren Körpern, welche fette Säuren, deren Aether und Aldehyd in sich schliessen, mit den dazu gehörigen Angaben über Siedepunkt, specifisches Gewicht und Brechungsindex ausgezogen und kommt unter der Voraussetzung, dass die Säurehydrate fertiges Wasser enthalten, da man es durch jede schwache oder starke Basis austreiben kann, zu dem Schluss, dass wenn in einer Verbindung der Wasserstoff schon zu Wasser verbunden ist, er 1) den Brechungsindex erniedrigt, 2) den Siedepunkt und 3) das specifische Gewicht erhöht.

Affinität.

Fr. Mohr (5) hat einen Aufsatz über die absolute Grösse der chemischen Bewegung veröffentlicht. Letztere definirt Mohr als diejenige Menge lebendiger Kraft, welche nicht als Wärme, sondern als Qualität (Gaszustand, Siedepunkt, Erstarrungspunkt u. s. w.) an den Körpern haftet und die gewöhnlich mit dem Nichts sagenden Ausdruck Affinität bezeichnet wird.

Abschwä-  
chung der  
chemischen  
Kraft durch  
Beimengun-  
gen.

W. Müller (6) hat eine Arbeit über die Abschwächung der chemischen Kraft des *Wasserstoffs* und des *Kohlenoxyds* bei der *Reduction des Eisenoxyduloxys* durch Beimengung fremder Gase ausgeführt. Einleitend macht Derselbe gegenüber den Untersuchungen von Deville (7) über die Einwirkung von Wasser auf Eisen und von Wasserstoff auf

(1) Chem. News 34, 279, 296; im Auss. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 858. — (2) Chem. News 34, 88. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 156. — (4) Jahresber. f. 1864, 103. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 237. — (6) Pogg. Ann. 144, 609 bis 626. — (7) Jahresber. f. 1870, 335.

Eisenoxyduloxyd auf Seine (1) früheren Arbeiten über denselben Gegenstand aufmerksam. Müller faßt die allgemeinen (2) Hauptresultate Seiner Untersuchungen in folgenden Sätzen zusammen : 1) Ein Gemenge von Eisen und Eisenoxyduloxyd in einer Atmosphäre aus Wasserdampf und Wasserstoff oder aus Kohlensäure und Kohlenoxyd bei einer bestimmten Temperatur erhitzt, ruft ein constantes Verhältniß der Gase hervor und wird nachher von denselben nicht mehr verändert. 2) Die Einwirkung der nicht nachweisbar sich chemisch verbindenden Gase auf einander ist eine allgemeinere Erscheinung. 3) Die Wirkung verschiedenartiger beigemengter Gase ist nicht einfach von ihrem spec. Gewicht abhängig, sondern sie ändert sich mit der stofflichen Natur derselben.

J. H. Gladstone und A. Tribe (3) haben „ein Gesetz in chemischer Dynamik“ erkannt durch Beobachtung von Vorgängen bei Zerlegung von Metallsalzen durch ein kräftigeres Metall. In 72 cbcm einer Salzlösung von bekanntem Gehalte und bei einer Temperatur von 12° wurde eine vollkommen reine Metallplatte von 3230 g Oberfläche nach vorangegangener Wägung gebracht und zehn Minuten nach der bald eingetretenen Reaction die Platte herausgenommen und gewaschen. Der Gewichtsverlust gab die Menge des in Lösung eingegangenen Metalls und stellte die „chemische Thätigkeit“ vor. Folgende Tabelle giebt die mit salpeters. Silberoxyd und metallischem Kupfer gewonnenen Zahlen :

Chemische  
Dynamik.

(1) Jahresber. f. 1866, 100; f. 1868, 184. — (2) Bezüglich der besonderen Einzelergebnisse vgl. diesen Jahresbericht bei „Eisen“. — (3) Chem. News 24, 4; Lond. R. Soc. Proc. 19, 498; Chem. Soc. J. [2] 9, 1123; Phil. Mag. [4] 43, 226; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 565.



Chemische  
Dynamik.

| Silbernitrat-<br>lösung   |                        | Gelöstes Kupfer                |         |                  |                  |
|---------------------------|------------------------|--------------------------------|---------|------------------|------------------|
| Ver-<br>hält-<br>nisszahl | Salz-<br>pro-<br>cente | beobachtetes Gewicht           | Mittel  | theo-<br>retisch | Unter-<br>schied |
| 1                         | 0.3541                 | 0.0045, 0.0050                 | 0.00475 | 0.00455          | + 0.0002         |
| 2                         | 0.7083                 | 0.0135, 0.0140                 | 0.01375 | 0.01365          | + 0.0001         |
| 3                         | 1.0623                 | 0.0240, 0.0250                 | 0.0245  | 0.0259           | — 0.0014         |
| 4                         | 1.4166                 | 0.0240                         | 0.0420  | 0.0409           | + 0.0011         |
| 5                         | 1.7705                 | 0.0600                         | 0.0600  | 0.0583           | + 0.0017         |
| 6                         | 2.1245                 | 0.0786                         | 0.0785  | 0.0790           | — 0.0005         |
| 7                         | 2.4788                 | 0.0975                         | 0.0975  | 0.0994           | — 0.0019         |
| 8                         | 2.8332                 | 0.1230, 0.1230                 | 0.1230  | 0.1228           | + 0.0002         |
| 9                         | 3.1873                 | 0.1510, 0.1480                 | 0.1495  | 0.1481           | + 0.0014         |
| 10                        | 3.5415                 | 0.1680, 0.1670                 | 0.1675  | 0.1749           | — 0.0074         |
| 11                        | 3.8956                 | 0.1955                         | 0.1955  | 0.2035           | — 0.0080         |
| 12                        | 4.2497                 | 0.2170, 0.2285, 0.2310, 0.2200 | 0.2241  | 0.2336           | — 0.0095         |
| 14                        | 4.9580                 | 0.2740                         | 0.2740  | 0.2982           | — 0.0242         |
| 16                        | 5.6664                 | 0.3270                         | 0.3270  |                  |                  |
| 20                        | 7.0830                 | 0.4540, 0.4100                 | 0.4320  |                  |                  |
| 24                        | 8.4994                 | 0.5400                         | 0.5400  |                  |                  |
| 30                        | 10.6245                | 0.6850                         | 0.6850  |                  |                  |
| 32                        | 11.3328                | 0.7100                         | 0.7100  |                  |                  |
| 40                        | 14.166                 | 0.8440, 0.9090                 | 0.8765  |                  |                  |
| 48                        | 16.999                 | 1.069                          | 1.069   |                  |                  |
| 60                        | 21.246                 | 1.359                          | 1.359   |                  |                  |
| 70                        | 24.788                 | 1.580                          | 1.580   |                  |                  |

In den ersten Gliedern dieser Reihe ergibt *der zweifache Procentgehalt an Silbersalz die dreifache chemische Thätigkeit*. Die theoretischen Zahlen sind nach der Formel  $c = C_p \frac{\log 3}{\log 2}$  gefunden, wo  $c$  die chemische Thätigkeit,  $p$  die verhältnißmäßige Menge des Salzes und  $C$  eine Constante bedeuten. Bis zum neunten Gliede stimmen die berechneten mit den beobachteten Zahlen genau überein, dann hört das Gesetz auf und über etwa 7 Proc. Salzgehalt steht die chemische Thätigkeit in directem Verhältniß mit der Stärke der Lösung. Die Stellung der Platte in der Lösung ist ohne Einfluß auf das Gesetz. — Aehnliche Versuchsreihen wurden ausgeführt mit Zink und Kupferchlorid, Zink und Kupfersulfat, Zink und Bleinitrat, Eisen und Kupfersulfat und mit anderen Combinationen. In allen Fällen, wo die Lösung schwach und die Wirkung

einfach war, fand sich das Gesetz der dreifachen chemischen Wirkung für zweifache Lösungsstärke bestätigt.

Das Aufhören der Regelmäßigkeit mit 3·5 Proc. Salzgehalt war unabhängig von der Flüssigkeitsmenge oder von der Einwirkungszeit. Bei Versuchen mit sehr schwachen Lösungen wurde die Einwirkungszeit vermehrt und so das Gesetz bestätigt gefunden, welches richtig ist bei Flüssigkeiten, die 1 g Kupfer in der Stunde lösen, wie bei solchen, die nur 0·000001 g lösen. — Die Einfachheit und der weite Umfang des (2-3) Gesetzes scheinen anzudeuten, daß es ein fundamentales in chemischer Dynamik ist.

Gladstone und Tribe (1) haben in weiteren „Versuchen über chemische Dynamik“ eine Kupferplatte in eine Lösung von Kupfernitrat und eine Silberplatte in eine Lösung von Silbernitrat gestellt und die Platten durch einen Draht, die Lösungen durch eine poröse Zelle mit einander verbunden. Bald begannen Silberkrystalle auf der Silberplatte sich zu bilden, während das Kupfer in Lösung ging, und nach einigen Stunden war alles Silber aus der Flüssigkeit abgeschieden worden. Der Verlust an der Kupferplatte war beinahe genau so viel, wie aus der Menge des ursprünglich in Lösung gewesenen Silbernitrats berechnet werden konnte. Das salpeters. Kupferoxyd verblieb zum größten Theil in der Zelle, wo es ursprünglich gewesen; das spec. Gewicht der Lösung war von 1·015 auf 1·047 gestiegen. Ein ähnlicher Versuch wurde mit Kupfer und Zink in bezüglich schwefels. Kupferoxyd und schwefels. Zinkoxyd angestellt. Metallisches Kupfer fand sich auf der Kupferplatte niedergeschlagen und das spec. Gewicht der Zinksalzlösung hatte zugenommen von 1·123 zu 1·139. — Um zu erfahren, ob die Menge des in gleichen Zeiten abgesetzten Silbers nicht nur von der gelösten Silbermenge, sondern auch von der den zwischenliegenden

(1) Chem. News 24, 68; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 797.

Chemische  
Dynamik.

Raum überbrückenden Kupfersalzmengen in verschiedenen Versuchen bei constanter  $\Sigma$  die Kupfernitratmenge äquivalentweise verzeigte sich eine Zunahme der ausgeschiedenen Menge, welche die doppelte war bei der Kupfersalzlösung, und eine allmähliche Wirkung weiterer Zusätze. Diese Beschreibung auch durch verschiedene andere Nitrats Tabelle ersehen lässt, welche zugleich die Natur des mit der Salpetersäure verbundenen Oberfläche der Platten : 3230 qmm; Volumen 72 cbcm mit einem Gehalt von 2.8 Proc. Silber Temperatur : 18°; Zeit : 5 Minuten.

|              | Lösung                   | gelöstes Kupfer |
|--------------|--------------------------|-----------------|
| Silberniträt |                          | 0.0703 g        |
| "            | + 1 Aeq. Magnesiumniträt | 0.1010          |
| "            | " Calciumniträt          | 0.1003          |
| "            | " Natriumniträt          | 0.0957          |
| "            | " Kupferniträt           | 0.0965          |
| "            | " Kaliumniträt           | 0.1047          |
| "            | " Strontiumniträt        | 0.1040          |
| "            | " Cadmiumniträt          | 0.1030          |
| "            | " Baryumniträt           | 0.0947          |
| "            | " Bleinitrat             | 0.0945          |

Gladstone und Tribe (1) theilen neuere Beobachtungen und deren Erklärung der Einwirkung von Silberniträt auf Kupfer in verschiedenen Stellungen.

Wirkung des  
Drucks auf  
chemische  
und physikalische  
Vorgänge.

Fr. Pfaff (2) hat Versuche über die Wirkung des Drucks auf chemische und physikalische Vorgänge stellt. Derselbe fand das von Cailletet erhaltene Versuchsergebnis bestätigt, wonach hohe Drücke Folge haben, dass sonst sehr energisch au

(1) Chem. News 34, 76; Chem. Soc. J. [2] 4  
Jahrb. Min. 1871, 834. — (2) Jahresber. f. 1869, 2

sche Wirkungen zweier Stoffe auf einander ausbleiben. Bei 10 bis 15° war durch einen Druck von 55 bis 60 atm die Gasentwicklung bei Berührung eines Kalkspathkry-  
stalls mit verdünnter Salpetersäure vollständig gehemmt. Bei 15 bis 20° war zum mindesten ein Druck von 80 atm erforderlich, um die Entwicklung des Wasserstoffgases aus Zink und Schwefelsäure aufzuheben. Auch wo es sich nicht um einen Zersetzungs- und Gasentwickelungsproceß handelt, hebt der Druck die chemische Verwandtschaft auf. Bei Drucken von 40 atm und von 30 atm nahm Gyps bei mehrtägiger Berührung mit Wasser keine bemerkenswerthe Menge von letzterem auf. Bei 50 atm nahm Filtrirpapier kein Wasser auf bei eintägiger Einwirkung, bei 12 atm keine Kupfervitriollösung in zehn Tagen. Eine vierfache Lage von Filtrirpapier zwischen zwei vollkommen ebenen Glasplatten liefs schon bei einem Drucke von 3 atm Indigolösung nicht mehr eindringen. — Aus diesen Versuchen geht jedenfalls so viel mit Sicherheit hervor, dafs weder chemische Vorgänge noch physikalische, wenn dieselben eine Raumvergrößerung beanspruchen, unter allen Umständen eintreten, sondern dafs die Kraft, welche diese Raumvergrößerung herbeizuführen strebt, eine in bestimmte, und zwar nach den wenigen Versuchen nicht sehr weit gesteckte, Grenzen eingeschlossene ist.

Wirkung des  
Drucks auf  
chemische  
und physika-  
lische Vor-  
gänge.

Alb. Mousson (1) veröffentlicht Bemerkungen über die Theorie der Capillarerscheinungen. Zu den drei Hauptgesetzen, auf welche die Physiker die Erklärung der einzelnen Erscheinungen und selbst die numerische Berechnung derselben gründen, ist man seither nur mit einem bedeutenden Aufwand mathematischer Entwicklungen gelangt. Es sind dies: 1) das Gesetz des Cohäsionsdrucks; das Gesetz des Randwinkels; 3) das Gesetz der gegebenen Flüssigkeitsmenge. Zu diesen Gesetzen ist nun

Theorie der  
Capillar-  
erscheinungen.

(1) Pogg. Ann. 143, 405.



eigene Oberflächen-  
 einung der Tropfen-  
 it offenbart. 2) Die  
 Flüssigkeiten hat eine  
 e Differenz der Ober-  
 elbst (mit Ausnahme  
 deshalb die Tropfen  
 enen Flüssigkeit auf  
 schüttet, wird dieser  
 gesetzten Falle bleibt  
 enform sitzen. Wenn  
 h ihrer Oberflächen-  
 eine steigende Rang-  
 ls eine jede Flüssig-  
 ausbreitet, wogegen  
 n ausbreitet, sondern  
 (1). — Marangoni  
 rscheinungen, welche  
 ere diejenige von Oli-  
 oberfläche.

Ausbreitung  
 der Flüssig-  
 keiten auf  
 einander.

Experiment und einige  
 denfrost'schen Tro-  
 end: „der Leiden-  
 der unter ihm befind-  
 ruck der Atmosphäre  
 tragen; nimmt man  
 el geringere Dampf-  
 omen hervorzurufen“  
 .pumpe unter 10 cm  
 ofen von Wasser auf  
 ' dar. Hiernach folgt  
 t, den Gesetzen des

Leiden-  
 frost'scher  
 Tropfen.



temperatur der Flüssig-  
keite stets unter ihrem  
kritisch unhaltbar. Auch  
von Dampfblasen im

Beobachtungen an über das Dampfgleich-  
gewicht an  
Flüssigkeits-  
oberflächen.  
festen Flüssigkeitsober-

Beobachtungen über die Elasti- Elastizität des  
Kautschuks.  
Hinsichtlich der Elasti-  
zität bis gegen 9 mm dicken  
die Längen und Ver-  
formungen bestimmt. Hin-  
sichtlich des Volum und Dich-  
tungen Zuggrößen mit  
t, dann die Länge ge-  
messen bei verschiedenen  
Weise gelang es leicht,  
dehnung des Fadens und  
Querschnitts zu bestimmen.  
Vergleichend zusammengestellten Ver-  
allgemeinernde Ergebnisse  
zeigen von allen anderen  
Elastizitätscoefficienten, einen  
konstanten und manchmal  
variablen, ebenfalls gleich-  
zeitig dem Abreißen gleich-  
zeitig konstant oder veränderlichen,  
mit dem dritten Coeffi-  
cienten dünnen Fäden ist  
es ein Satz anzunehmen :  
der Coefficient anhält bis das



Kautschuk die doppelte seiner ursprünglichen Länge erreicht hat; 2) daß der mittlere andauert bis es eine vierfache Länge angenommen hat und 3) daß von dieser Länge an der kleine Coëfficient beginnt. Hierbei ist in Betracht zu ziehen, daß der Elasticitätscoëfficient (was den grofsen betrifft) in den dünnen Fäden gröfser ist als in den dicken. Was die *Volumänderungen* anlangt, so nimmt das specifische Gewicht des Kautschuks fortwährend mit dem Zuge ab, folglich das Volum desselben entsprechend zu. Nach Villari hängt die grofse Elasticität des Kautschuks oder besser die Eigenschaft sich verlängern zu können vorzüglich von einer leichten Verschiebbarkeit seiner Theilchen ab. Aus einer transversalen Lage häufen sich diese in einer longitudinalen an, wodurch es sich bei einem Volumzuwachs, nicht gröfser als er bei anderen Körpern vorkommt, viel stärker als alle diese verlängert. Das Kautschuk, gleichsam eine teigige Masse, verlängert sich wenn man es zieht, und natürlicherweise je mehr die Seitentheilchen schon verschoben sind, desto weniger sind sie innerhalb der Elasticitätsgrenze geschickt es zu thun, wodurch das Kautschuk einen abnehmenden Elasticitätscoëfficienten haben mufs. Auch müssen diese Verschiebungen der Theilchen bei der Verlängerung des Fadens in einem sehr dicken Faden ausgedehnter sein als in einem dünnen und daher (wenn nicht auch aus anderen Gründen) dehnt jener sich weniger aus als dieser. — Nach Villari haben die von ihm gefundenen Werthe keine absolute Bedeutung, weil auch mit Fäden von derselben Fabrikation und Dicke ziemlich verschiedene Werthe erhalten wurden. — Einen die Ausdehnung des Kautschuks beim Erwärmen erweisenden Versuch von Pierre Thomas (1), wonach ein Stück Kautschuk, welches schwerer ist als Wasser, darin leichter wird und auf demselben schwimmt, wenn man das Wasser er-

(1) Les Mondes, 8. Avril et 6. Mai 1869.

a Resultat wiederhol  
r oft viel dichter a  
hnte Resultat nicht e  
esser, wenn man d  
Wasser und es durc  
lraht ein wenig schw  
icht gespannten Kau  
ärker als diejenige d

e Wärmeentwickelun  
tersucht mittelst ein  
lenen Melloni'sche  
ürnte sich beim An  
mmenziehen in Uebe  
ule (2), von G o v i (1)  
l die Thatsache, da  
sziehen im absolute  
raturerniedrigung bei  
g finde ihre Erklärung  
des Kautschuks ve  
Zusammenziehung de  
aus der von Ihm g  
als das Kautschuk bei  
ch mehr verlängere a  
wichte verkürze.

en Einfluss der Wär  
untersucht. Da, w  
es Kautschuks Wär  
so konnte man sch  
Kautschuk beim Erwä  
werden müsse. D

(2) Jahresber. für Phys  
es Mondes, 22. Avril 186  
9. — (5) N. Pétersb. Bu



Stand durch Einstellung  
den kann, der Schmelz-

rkungen mit über die Be-  
starrungstemperatur bei  
Mittheilungen und Vor-  
h desselben Gegenstands.

Bestimmung  
der Schmelz-  
und Erstarr-  
ungstempere-  
ratur bei den  
Fetten.

während des Schmelzens  
bei welchem die Tempe-  
ratur constant bliebe, eine Ab-  
weichung ist sich nicht bemerken.  
Erscheinung des Ueber-  
ganges in den flüssigen Zustand verstehe,  
(3) genau beschriebenen  
Schmelzpunkt bestimmen,  
mit einer und derselben  
Zahlen immer überein-

Alle eigentlichen Fette  
völlig verflüssigt sind,  
den Schmelzpunkt ihre  
die Temperatur längere  
constant, bis das Fett an-  
steigt, bei mehr und mehr  
manchen Fetten nur ge-  
leiches Steigen der Tem-  
peraturpunkt in der Temperatur  
steigt und constanter, und  
ihn als den *natürlichen*

Derselbe sei bei den  
Fetten beim Schmelzen  
als der Schmelzpunkt zu  
nehmen, wenigstens bei den meisten



ist Derselbe aus Seinen Lösungen, ganz wie die Gefrierpunkt haben, welcher dem Concentrationsgrad abhängt auch die übersättigter Gefrierpunktsbeobachtung Lösungen bis zu bedeutendem Salzgehalt erstrecken, was Rüdorff's (1) zeigt. In den gesammten Versuchs- und chemischen Constitution kommt es ihm dabei die Aufgabe des Gefrierpunkts Rüdorff gefunden, dass  $\frac{E}{M}$  constant ist, bald mit wachsendem, dass in dem ersteren Zustand sich in den Lösungen dagegen in Verbindung mit Hydratwasseratomen, so dass in diesem Hydrat in 100 Th.  $\frac{E}{M}$  constant ist. Im ersten Fall, wonach  $\frac{E}{M}$  abnimmt findet ferner, dass man einen solchen Werth von  $\frac{E}{M}$  constant wird. Zur Bestimmung de Coppet in den eine Zersetzung (Dissocia-

Gefrierpunkt  
und Dichtig-  
keitsmaxi-  
mum von  
Salzlösungen.



Schlüsse : 1) Wenn <sup>Gefrierpunkt  
und Dichtig-  
keitsmaxi-  
mum von  
Salzlösungen.</sup>  
de zwischen gewissen

en *constant* sind, so  
en Grenzen das Salz  
de besteht. 2) Wenn

; wachsendem  $M$  zu-

ngen mindestens eine  
ittels gebildet. Ent-  
emperatur- und Con-  
läßt sich die Anzahl  
nen nach einer For-

e Verhältnisse  $\frac{E}{M}$

nen, so hat das Salz

elbst verändert unter

Diese Schlusfolge-  
de besondere Lösung  
Gefrierens oder des

nen Theil der von d e  
mmen. Die zweite  
asserfreien Salze oder  
em Gefrierpunkt vor-  
tand noch unbekann-  
t bezeichnet. In der  
die auf die Gewichts-  
t Substanz sich bezie-  
fficienten  $h$  und die  
ktserniedrigungen  $H$ .





verschieden sei von Gefrierpunkt  
und Dichtig-  
keitsmaxi-  
mum von  
Salzlösungen.  
ösungen.

zwischen den Atom-  
rignungen der Tempe-  
restattet in Ermange-  
große Zahl von Sal-  
n des Gefrierens und  
igen Lösungen. Es  
ne gegenseitige Ver-  
stischer Erniedrigung  
r jede Gruppe der  
alien und alkalischen  
n und wahrscheinlich  
zen von entsprechen-  
sche Erniedrigung der  
der wässerigen Lö-  
t als die atomistische  
liegen für diejenige  
che der Gefrierpunkt  
menfällt, beide Tem-  
einige Hundertelgrad

e Abnahme des Ver-  
ehalt M theilt de Cop-

ich der übersättigten,  
durch ein Sternchen  
fassende Versuchsrei-  
mit, welche sich  
m- und *Ammonium-*  
*trite* von *Baryum*,



von Salzlösungen nur Wasser fest werde. In Rücksicht <sup>Gefrieren von Salzlösungen.</sup> auf den von de C o p p e t bezeichneten Fall einer Abnahme des Quotienten  $\frac{E}{M}$ , für welchen de C o p p e t die im ersten Theil Seiner Abhandlung nur erwähnten und von R ü d o r f f vermissten experimentellen Belege unterdeß in den oben mitbesprochenen Fortsetzungen hat folgen lassen, veröffentlicht R ü d o r f f jetzt Resultate, die Er früher zurückgehalten hatte, weil Er eine befriedigende Erklärung nicht zu finden vermochte. Nach denselben tritt die Abnahme der Quotienten namentlich bei *salpetersaurem Silberoxyd* und der *Essigsäure* in auffallender Weise hervor und zeigt sich auch bei *salpetersaurem Bleioxyd*, *Rhodanammonium*, bei *salpetersaurem Kali*, *Natron* und *Ammon*, für welche drei letztere Salze R ü d o r f f (1) früher die geringe Abnahme der Quotienten auf die unvermeidlichen Beobachtungsfehler schieben zu dürfen geglaubt hatte.

### Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen von

| Salpeters. Silberoxyd |       |               | Essigsäure |       |               |
|-----------------------|-------|---------------|------------|-------|---------------|
| M                     | E     | $\frac{E}{M}$ | M          | E     | $\frac{E}{M}$ |
| 4                     | 0.70° | 0.175°        | 2          | 0.65° | 0.325°        |
| 8                     | 1.40  | 0.175         | 4          | 1.20  | 0.300         |
| 10                    | 1.60  | 0.160         | 8          | 2.40  | 0.300         |
| 12                    | 1.90  | 0.158         | 11         | 3.20  | 0.291         |
| 16                    | 2.50  | 0.156         | 18         | 5.15  | 0.286         |
| 20                    | 2.95  | 0.147         | 23         | 6.4   | 0.278         |
| 28                    | 3.75  | 0.134         | 30         | 8.15  | 0.271         |
| 32                    | 4.10  | 0.128         | 36         | 9.6   | 0.268         |
| 36                    | 4.55  | 0.126         | 50         | 12.2  | 0.244         |
| 40                    | 4.85  | 0.121         | 62         | 14.7  | 0.237         |
| 44                    | 5.1   | 0.116         |            |       |               |
| 48                    | 5.3   | 0.110         |            |       |               |
| 52                    | 5.6   | 0.108         |            |       |               |

(1) Jahresber. f. 1861, 57.

2. Schließlich giebt Rüdorff ein  
Beziehungen von E und S für d  
Salze, aus der wir die in diesen B  
mitgetheilten auslassen. Hierfür i  
ermoleküle r, mit welcher das S  
bunden ist und erniedrigend auf d  
sungswassers wirkt, aus einer Re  
berechnet nach der früher von R  
Formel

$$r = \frac{100 A(Mt' - 1)}{18 MM'(t' - 1)}$$

worin A das Atomgewicht, M un  
Mengen des zur Lösung angewand  
zugehörigen Gefrierpunkte bedeu  
Menge der in 100 Theilen Wasser  
Verbindung.

#### *Gefrierpunktaerniedrigungen 1*

|                             |                  |
|-----------------------------|------------------|
| Chlorbaryum (bis 24 pC.)    | BaCl             |
| Chlorbaryum (von 24 pC. an) | BaCl             |
| Chlorstrontium              | BrCl             |
| Kobaltchlorür               | CoCl             |
| Nickelchlorür               | NiCl             |
| Jodcadmium                  | GdJ              |
| Salpeters. Strontian        | E                |
| Salpeters. Magnesia         | MgN <sub>3</sub> |
| Salpeters. Zinkoxyd         | ZnN <sub>3</sub> |
| Salpeters. Manganoxydul     | MnN <sub>3</sub> |
| Salpeters. Cadmiumoxyd      | GdN <sub>3</sub> |
| Salpeters. Kupferoxyd       | CuN <sub>3</sub> |
| Salpeters. Nickeloxydul     | NiN <sub>3</sub> |
| Schwefels. Ammon            | (N               |
| Schwefels. Magnesia         | MgS              |
| Schwefels. Zinkoxyd         | ZnS              |
| Schwefels. Nickeloxydul     | NiS              |

(1) Jahresber. f. 1861, 56; f. 1862, 20

|                               |                                                         |                       |
|-------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------|
| Schwefels. Kupferoxyd         | $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$                    | $E = 0.065 \text{ S}$ |
| Schwefels. Manganoxydul       | $\text{MnSO}_4, 12\text{H}_2\text{O}$                   | $E = 0.037 \text{ S}$ |
| Schwefels. Manganoxydul-Ammon | $\text{MnSO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$             | $E = 0.181 \text{ S}$ |
| Schwefels. Cadmiumoxyd-Ammon  | $\text{CdSO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$             | $E = 0.145 \text{ S}$ |
| Chroma. Kali                  | $\text{K}_2\text{CrO}_4$                                | $E = 0.194 \text{ S}$ |
| Essigs. Natron                | $\text{NaO}_2\text{H}_3\text{O}_2, 5\text{H}_2\text{O}$ | $E = 0.202 \text{ S}$ |
| Rhodankalium                  | $\text{KCN}$                                            | $E = 0.320 \text{ S}$ |

G. C. Wittstein (1) bezeichnet die Salzlösungen, welche in einem nie geheizten Zimmer von einmal bis zu  $-6^\circ$  herabgehender und 3 Wochen lang auf  $-3^\circ$  bis  $-4^\circ$  stehender Temperatur nicht eingefroren, und diejenigen, welche eingefroren waren. Von etwa 30 Lösungen verschiedener Salze waren nur eingefroren: *Oxalsäure* (1:9 Wasser), *phosphors. Natron* (1:14), *salpeters. Silberoxyd* (1:49), *schwefels. Kalk* (1:400).

Einfrieren  
von Salz-  
lösungen.

Zur Darstellung übersättigter Lösungen läßt man gewöhnlich in der Wärme bereitete Lösungen vor dem Staub der Luft geschützt erkalten. L. C. de Coppet (2) hat gefunden, daß man übersättigte Lösungen von *Natriumsulfat* erhalten kann, indem man vorher über  $33^\circ$  erwärmtes und geschützt von dem Staub der Luft erkaltetes wasserfreies Natriumsulfat in kaltem Wasser löst, und zwar, zur Vermeidung von bedeutenderen Temperaturerhöhungen, nach und nach in kleinen Mengen. Auf diese Weise hatte kaltes Wasser bis fünf mal so viel Natriumsulfat aufgenommen, als in einer bei derselben Temperatur gesättigten Lösung des Hydrats  $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$  enthalten ist. — In den übersättigten Lösungen erfolgt stets Krystallisation durch das Hydrat  $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$  sowie durch das unterhalb  $33^\circ$  dargestellte Anhydrid, aber nicht durch das oberhalb  $33^\circ$  bereitete Anhydrid. Diese beiden Anhydride können sonach nicht identisch sein, sondern stellen wahrscheinlich isomere Modificationen dar. Auch das Hydrat  $\text{Na}_2\text{SO}_4,$

Darstellung  
sogenannter  
übersättigter  
Salzlösungen.

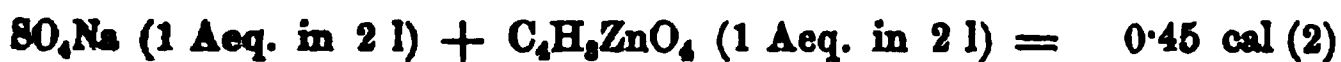
(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 30, 259; Russ. Zeitschr. Pharm. 10, 291. — (2) Compt. rend. 78, 1324; Chem. News 33, 266.

rzeugt  
 ten, se  
 ise wu  
 von N  
 unter  
 d theil  
 i Ch.  
 ung v  
 ten C  
 en aus,  
 in Wae  
 r, so b  
 in dem  
 Lösun  
 unter  
 . Val  
 action  
 mit f  
 Theil t  
 ng der  
 löslich  
 zeit ab,  
 Hinsich  
 ten St  
 lloïdisc  
 Jodide;  
 nk, K  
 trium,  
 ze zeig  
 ls die  
 at um  
 räquiv

nd. R. 8  
 b. nat. 4  
 eber. f.

der Contraction sich schon vollzogen zu haben bei der Bildung des Krystalls selbst mit den ersten Wasseräquivalenten, welche das wasserfreie Salz aufnimmt. Von den wasserfreien Salzen haben die krystallisirenden den geringeren Contractionscoëfficienten. Andererseits ist die Zahl der Krystallwasseräquivalente um so beträchtlicher, je höher der auf das wasserfreie Salz bezogene Contractionscoëfficient ist.

Berthelot (1) hat den Zustand der Metallsalze in Lösungen zu bestimmen gesucht durch den Vergleich der Wärmewirkung beim Mischen äquivalenter Lösungen zweier Salze mit denjenigen beim Verdünnen der einzelnen Salzlösungen mit so viel Wasser, als die andere beizumischende Salzlösung enthält. Derselbe fand :



Die Verdünnung der Zinkacetatlösung mit der das  $\text{SO}_4\text{Na}$  lösenden Wassermenge würde 0.50 cal entwickelt haben, und die Verdünnung der Natriumsulfatlösung -0.07 cal. Die Summe beider unterscheidet sich wenig von 0.45 cal, wonach eine Reaction überhaupt nicht oder nur in sehr geringem Mafse stattgefunden hat. Im umgekehrten Falle würden durch die Verdünnung der Zinksulfatlösung +0.10 cal, durch diejenige der Natriumacetatlösung +0.02 cal, in Summe 0.12 cal entwickelt werden, merklich abweichend von -0.34 cal. Der letzte Werth

Zustand der  
Metallsalze in  
Lösungen.

(1. Compt. rend. 73, 1472. — (2) Die hier zu Grunde liegende Wärmeeinheit ist 1000 mal so groß als die gewöhnliche, da Berthelot (vgl. Compt. rend. 73, 665) als Wärmeeinheit die zur Erhöhung der Temperatur von 1 Kilogramm Wasser von 0° auf 1° nöthige Wärmemenge angenommen hat, während als Gewichtseinheit für die angewandten Substanzmengen 1 Gramm gilt. Die Zahlenangaben bezeichnen demnach Tausende von Wärmeeinheiten. Die behufs der Vergleichung mit sonstigen Angaben auszuführende Multiplication durch 1000 ist hier unterlassen worden, um die Werthstelle, bis zu welcher sich die Angaben Berthelot's erstrecken, gekennzeichnet zu erhalten.



demnach einer sehr vorgeschri  
 ms in Zinkacetat und Natr  
 at Berthelot bestätigt gef  
 Lösungen von verschiedener V  
 1 sich in verschiedenen aber gl  
 n Lösungen vorwiegend Natriu  
 Entsprechende Versuche hal  
 s beim Mischen der Lösungen  
 -Nitrat mit Natriumacetatlösu  
 Menge Kupferacetat bildet.

Naumann (1) hat Versuch  
 Verdampfung und Wiederv  
 gestellt am *Anderthalbchlorkoh*  
*lin*  $C_{10}H_8$  in einem für schn  
 raturgleichgewichts geeignet al  
 n Dampfdichtebestimmungsap  
 den plötzlich geänderten T  
 1 Dampfspannungen nahm k  
 h als die Temperaturänderung  
 und Rückverdichtungszeiten  
 nd also sehr kurz. Bei den v  
 raturen ergaben sich folgende ar  
 für Anderthalbchlorkohlensto

|        |         |          |       |
|--------|---------|----------|-------|
| ei 15° | bei 78° | bei 100° | Sied- |
| 1 mm   | 18.5 mm | 81 mm    | 1     |
| 1 mm   | 9 mm    | 20.5 mm  | 1     |

estattete das Naphtalin, welche  
 Temperatur fest blieb, aber  
 im Wasserdampfbad bei bis  
 · flüssig blieb und sich in fl  
 inden des Vacuums niederschl  
 die Dämpfe derselben Subst

Temperatur die gleiche Spannung besitzen, unabhängig davon, ob sie aus der festen oder flüssigen Aggregatform sich entwickeln und in solche übergehen.

J. Thomson (1) theilt Betrachtungen mit über den plötzlichen Wechsel beim Sieden und Condensiren in Beziehung zu der Continuität der gasigen und flüssigen Zustände der Materie, worüber Andrews (2) Untersuchungen angestellt hat.

Sieden und  
Condensiren.

F. Burden (3) hat für eine große Zahl organischer Körper die Formeln, theoretischen Gasdichten, nach der mechanischen Wärmetheorie abgeleiteten Gasmolekulgeschwindigkeiten bei 0°, Siedepunkte und angeblichen Molekulgeschwindigkeiten bei denselben zusammengestellt und die letzteren Zahlen für die Glieder jeder homologen Gruppe, wenn auch nicht ausnahmslos, gleich groß gefunden. L. Boltzmann (4) macht aber darauf aufmerksam, daß für die Ableitung der Geschwindigkeiten bei den Siedepunkten aus denjenigen bei 0° Burden ein unrichtiges Verfahren eingeschlagen hat und daher die Constanz der Zahlen den Quotienten  $\frac{(273 + t)^2}{p}$  betrifft, worin  $t$  die Siedetemperatur und  $p$  die Dampfdichte bedeutet.

Siedepunkte  
organischer  
Körper.

Nach D. Howard (5) siedet eine Mischung von Amylalkohol und Wasser bei niedrigerer Temperatur als reines Wasser.

Siedepunkt  
von Flüssig-  
keitsmischungen.

J. Pierre und E. Puchot (6) haben Beobachtungen angestellt über das gemeinsame Destilliren einander nicht lösender Flüssigkeiten. Dieselben erhielten folgende Ergebnisse: Bei der Destillation eines Gemenges von Wasser und Amylalkohol oder von Wasser und Butylalkohol bleibt die Siedetemperatur unverändert bis nur noch eine der

Destillation  
einander  
nicht lösen-  
der Flüssig-  
keiten.

(1) Lond. R. Soc. Proc. 30, 1. — (2) Jahresber. f. 1870, 25. — (3) Phil. Mag. [4] 41, 528. — (4) Phil. Mag. [4] 42, 393. — (5) Chem. News 33, 139. — (6) Compt. rend. 73, 599, 778; im Ausz. Pharm. J. Trans. [3] 3, 528; Zeitschr. Chem. 1871, 470, 477.

Flüssigkeiten im Destillationsapparat Siedetemperatur ist immer niedriger, als die Siedetemperatur der reineren Flüssigkeit; sie ist für Wasser 95,6°, für Wasser-Butylalkohol 90,5°. ]  
 besteht ein constantes Verhältniß von  
 · und Alkohol; es ist für Wasser  
 : 3 Vol., für Wasser-Butylalkohol 1 V  
 · Destillation eines ternären Gemenges  
 und Butylalkohol ist die Siedetemperatur constant, sondern sie wechselt mit dem V  
 Alkohole, ist aber stets niedriger als  
 sten der drei Flüssigkeiten und liegt  
 der oben erwähnten binären Gemenge  
 des übergehenden Wassers zu den  
 len ist auch nicht constant, sondern w  
 ratur, bleibt aber innerhalb der Grenze  
 erwähnten binären Gemenge beobachtet  
 e, d. h. zwischen  $\frac{1}{3}$  und  $\frac{2}{3}$ . — Bei d  
 Gemenges von *Wasser* und *Valeriansäure*  
 die Siedetemperatur constant 100°, d  
 Siedetemperatur des Amylvalerianats. D  
 üssigkeiten zeigen das constante V  
 . Wasser : 7 Vol. Amylvalerianat, d  
 Verhältniß 13 : 6.

Linnemann(1) hat die Methode der Destillation dadurch verbessert, daß Er Destillationsaufsätze durch Einschub von kleineren Nöpfchen von Platindrahtnetz in den Destillationsapparat einführte. Durch die in diesen Nöpfchen befindliche Flüssigkeit muß der aufsteigende Dampf eingeengt werden. Die Vorrichtungen bei dem Apparate sind so beschaffen, daß die Nöpfchen und Kugeln des Aufsatzes

des Siedens mehr Flüssigkeit verdichtet als durch die Maschen des Metallnetzes in's Siedegefäß zurückfließen kann. Eine periodische Unterbrechung des Siedens durch momentane Wegnahme der Flamme ist deshalb öfters erforderlich. Hierdurch wird die Destillation zwar gegen früher langwieriger, der Zeitaufwand wird aber durch größere Reinheit des Destillats aufgewogen.

J. G. Duperray (1) findet in einer Mittheilung über eine einfache und praktische Beziehung zwischen der Dampfspannung des Wassers und der Temperatur die erstere oberhalb 1 atm nahezu proportional der vierten Potenz der letzteren, wobei als Temperatureinheit ein Intervall von  $100^{\circ}$  gewählt ist, also  $100^{\circ}$  durch 1,  $230^{\circ}$  durch 2·3 ausgedrückt werden. Dann ist auch der in Kilogrammen auf das Quadratcentimeter angegebene Druck in seinem Zahlenwerth nahezu übereinstimmend mit der vierten Potenz der Temperatur. So z. B. wäre der Druck bei  $100^{\circ}$  (bei 1) = 1 kg; bei  $200^{\circ}$  (bei 2) =  $2^4$  kg = 16 kg, während der wirkliche 15·892 kg = 15·380 atm beträgt.

Wasser-  
dampf-  
spannung.

E. Herrmann (2) hat einen neuen Satz aus der Theorie der Dämpfe vorgelegt, welcher allgemeine Gültigkeit zu haben scheine und insofern einigen Werth habe, als daraus eine sehr brauchbare Interpolationsformel für die Spannkraft der gesättigten Dämpfe hervorgehe, die, nur 2 Constanten enthaltend, nur 2 Versuche erheische, um die Spannungsreihe des gesättigten Dampfs irgend einer Flüssigkeit innerhalb weiter Grenzen mit großer Genauigkeit angeben zu können. Ueberdies enthalte dieser Satz ein einfaches Gesetz über das Verhältniß, in welchem die bei der Verdampfung erzeugte äußere Arbeit zur Verdampfungswärme steht, so daß der aufgestellte Satz

Spannkraft  
gesättigter  
Dämpfe.

(1) N. Arch. ph. nat. 40, 180; Compt. rend. 33, 728. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 64, 628 bis 650.



G. Recknagel (1) hat den Versuch gemacht, den Einfluss der „Nähe des Condensationspunkts“ in Form eines mathematisch bestimmten Ausdrucks in das Spannungsgesetz der Gase selbst einzuführen und dieses dadurch so zu verallgemeinern, daß es das gesamte Verhalten des Gases mit Einschluss der Erscheinungen beim Uebergang in den tropfbar-flüssigen Zustand präcis darstelle. Derselbe kam für die *Kohlensäure*, über welche durch Regnault (2) bezüglich der Zusammendrückbarkeit, der Zunahme des Volums und der Spannkraft mit der Temperatur und anderseits der Spannkraft und Dichtigkeit des gesättigten Dampfs hinreichende Daten vorliegen, zu folgendem Resultate: An die Stelle des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes  $Pv = A_0(1 + \alpha t)$  tritt für Kohlensäure (und Stickoxydul) die allgemeinere und die Beobachtungen exact darstellende Gleichung

Theorie der Gase, physikalischen Verhalten der Kohlensäure.

$$Pv = A_0 (1 + \alpha t) \left(1 - \frac{B_t}{v}\right),$$

worin  $v$  das Volum der Gewichtseinheit Kohlensäure bezeichnet,  $B_t$  eine durch die Spannkraft des bei  $t^0$  gesättigten Dampfs bestimmte Temperaturfunction darstellt,  $\alpha = 0.003642$  ist. Zählt man  $P$  in Atmosphären und nennt das Volum 1, welches 1 kg Kohlensäure bei  $0^0$  und 1 atm Spannkraft besitzt, so ist  $A_0 = 1.00710$ ,  $B = 0.00705$ ,  $B_{100} = 0.0038$ , allgemein  $B_t = 1.00710 (1 + \alpha t) \frac{1}{4 M_t}$ , wobei  $M_t$  die Spannkraft des bei  $t^0$  gesättigten Dampfs bezeichnet.

L. Pfaunder (3) hat eine allgemein gültige aber doch elementare Ableitung erdacht für die Grundgleichung der

Grundgleichung der dynamischen Gastheorie.

(1) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 5, 568 bis 591. — (2) Mémoires de l'académie des sciences de Paris t. XXI et XXVI; Jahresber. f. 1847 u. 1848, 136; f. 1860, 41; f. 1863, 88. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 62, 159; Pogg. Ann. 144, 428; im ausführl. Ausz. in A. Naumann's Allgem. u. physikal. Chemie S. 16 (zugleich Gmelin-Kraut's Handb. Bd. 1, Abth. 1, S. 16).



nützlich gehalten, mit Seinem früher benutzten Apparate, den Er dem Maxwell'schen gleich hat einrichten lassen, Maxwell's Versuche zu wiederholen. Er hat durch zwei Beobachtungsreihen den *Reibungscoefficienten der Luft* erhalten zu  $\eta = 0.000197$  und  $\eta = 0.000190$ . Diese Resultate beider Versuchsreihen stimmen untereinander befriedigend überein. Eben so stimmen sie fast vollständig mit den Angaben Maxwell's überein, aus dessen Formel man für  $18^\circ$  erhält  $\eta = 0.000200$ . Diese Zahl hat inzwischen noch eine andere Bestätigung durch Meyer's Beobachtungen über die Schwingungen einer Pendelkugel in der Luft erhalten. Doch bezweifelt Meyer, daß ihre Genauigkeit wirklich so groß ist, wie Maxwell annimmt. — Die neue genauere Bestimmung des Reibungscoefficienten der atmosphärischen Luft macht zugleich eine Verbesserung derjenigen Werthe nöthig, welche Meyer früher (1) für die *Reibungscoefficienten anderer Gase* angegeben hat. Auf die Schlüsse, welche Lothar Meyer (2) und Alex. Naumann (2) aus den relativen Werthen dieser Zahlen bezüglich der Molekularvolume der betreffenden Körper gezogen haben, hat diese Aenderung keinen Einfluß. Nachfolgende Tabelle enthält die verbesserten Werthe :

|                     |       |          |
|---------------------|-------|----------|
| Sauerstoff          | 1.000 | 0.000223 |
| Luft                | 0.899 | 200      |
| Stickoxyd           | 0.878 | 196      |
| Stickstoff          | 0.873 | 194      |
| Kohlenoxyd          | 0.870 | 194      |
| Kohlensäure         | 0.755 | 168      |
| Stickoxydul         | 0.752 | 168      |
| Chlorwasserstoff    | 0.736 | 164      |
| Chlor               | 0.687 | 153      |
| Schweflige Säure    | 0.654 | 145      |
| Schwefelwasserstoff | 0.616 | 137      |
| Sumpfgas            | 0.555 | 126      |
| Methylchlorid       | 0.547 | 122      |

(1) Pogg. Ann. 127, 378. — (2) Jahresber. f. 1867, 37.





Und hinsichtlich der *Wärmeleitung* entwickelt Er die Gleichung :

$$Q = -k \frac{m n c^2}{12} \frac{1}{T} \frac{dT}{dz} \text{ oder } = -k \frac{m n_0 c_0^2}{12 T_0} \sqrt{\frac{T}{T_0}} \frac{dT}{dz} l_0$$

welche Formel mit der von Clausius bis auf den Factor  $\frac{1}{12}$  stimmt, für welchen Letztere  $\frac{5}{24}$  findet. Dabei ist in den vorstehenden Gleichungen ferner  $p$  der ganze Druck auf die Gefäßswand;  $n$  die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit,  $N$  diejenige in dem Volum  $V$ ;  $m$  die Masse des Moleküls,  $c$  die Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung;  $\frac{mc^2}{2} = qT$ , d. h. die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung ist proportional der absoluten Temperatur gesetzt;  $\vartheta$  die zwischen zwei Zusammenstößen eines Moleküls verfließende Zeit;  $Q$  die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit fließende Wärmemenge;  $k$  ein constanter Factor;  $dz$  die Dicke der Glasschicht.

V. v. Lang (1) theilt die Ergebnisse von Versuchen <sup>Einströmung von Gasen.</sup> über Einströmung von Gasen mit. Letztere fand statt 1) durch ein Loch in dünner Wand; 2) durch Schiefspapier d. h. nach Art der Schiefsbaumwolle bereitetes Papier; 3) durch Thonzellen; 4) durch Gyps; 5) durch gläserne Capillarröhren.

Hinsichtlich des Avogadro'schen Gesetzes (2) ist <sup>Avogadro'sches Gesetz.</sup> eine zweite Erwiderung A. Naumann's (3), ein dritter Angriff J. Thomsen's (4) und hierauf eine Schlussantwort Naumann's (5) anzuführen, nach welcher der Beweis für das Avogadro'sche Gesetz geliefert ist unter der Voraussetzung, daß beim Mischen von Gasen von verschiedener mittlerer lebendiger Kraft der Molekularbewegung eine Uebertragung von letzterer von dem einen Gas auf das

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 63, 604. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 74; f. 1869, 11. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 22. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 183. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 270.

andere stattfinde. An der betreffenden Lothar Meyer (1) und R. A. Feder der beiden Letzteren wider Thomsen (3) ersonnene Theorie der Gase in gemischten Gasen, auf welche selbst „kein besonderes Gewicht“ gelegt, wird die Erwähnung als „eigentlich nur ein Wortspiel“ nach Thomsen (5) in dem von ihm nicht ohne ein Moment übersehen, wodurch auf die Unhaltbarkeit der Theorie zurückzuführen ist (6) in weiteren Erörterungen bei Meissner hält, in Uebereinstimmung mit der Auffassung, unter der nach ihm auch von der Voraussetzung, daß in einem Gemisch alle Gase eine gleich große mittlere lebendige Bewegung besitzen, die Ansicht die wahre, daß das Avogadro'sche Gesetz die Folge der Bernoulli'schen Theorie ist. Die erwähnte Voraussetzung nun erscheint sehr einleuchtende, auch ihm die Hypothese, wogegen Meissner darauf auf die Richtigkeit durch Maxwell (7) seitdem hat Naumann (8), gelegentlich die Entwicklung des Avogadro'schen Gesetzes von K. Zöppritz angefertigten Kurven voraussetzungen, den Gang und die Ergebnisse der früheren Maxwell'schen Mittheilung, wonach Maxwell die Voraussetzungen der mechanischen Gas

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 25. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 196. — (3) Jahresber. f. 1870, 75. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 185. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 342. — (6) Phil. Mag. (4) hier daselbst 18, 22. — (7) Gmelin-Kraus, 4. Aufl., Bd. 2, Abth. 1, S. 23. — (8) Phil. Mag.

geht und die Ableitung selbst wohl begründet erscheint. <sup>Avogadro'sches Gesetz.</sup> Sonach wäre der Beweis für das Avogadro'sche Gesetz als vollständig erbracht zu betrachten.

Fr. Mohr (1) geben die erwähnten Discussionen über das Avogadro'sche Gesetz Veranlassung zur Entwicklung Seiner Ansichten über Atome, Moleküle, Bedeutung mathematischer Entwicklungen, Bewegungsgröfse, Naumann'sche Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes, Mariotte'sches Gesetz, lebendige Kraft u. s. w. Aus einem zweiten gröfseren Aufsatz Mohr's (2) seien einige Schlussbemerkungen mitgetheilt. Der Fehler der Avogadro'schen Hypothese beruhe eben darauf, dafs eine Annahme, welche für die einfachen Gase eine grofse Wahrscheinlichkeit habe, auch für die zusammengesetzten gelten solle. Die ungleichen Verdichtungsverhältnisse nöthigten zur Spaltung des Moleküls in Atome und dadurch zur Annahme einer grofsen Zahl hypothetischer Sätze. Nehme man wie beim Dulong-Petit'schen Gesetze an, dafs die Avogadro'sche Hypothese für die einfachen Gase gelte, aber nicht für die zusammengesetzten, so enthielten diese Gase in 1 Volum 1 Atom; Salzsäure, Wasser, Ammoniak enthielten in 2 Volum 1 Atom, und Phosphorwasserstoff in 4 Volum. Eine solche Verschiedenheit habe man ja trotz dem Avogadro'schen Gesetz für organische Körper beibehalten. Durch diese Beschränkung der Hypothese falle die Nothwendigkeit weg, Molekül und Atom zu unterscheiden, es fielen die von Ihm gemachten Einwendungen ab, das Atom werde gleich der Summe seiner Bestandtheile, und die ganze Molekulartheorie erscheine als eine sehr überflüssige Episode, welche der Wissenschaft nicht den geringsten Nutzen gebracht habe. — Hinsichtlich der Würdigung der einleitenden Worte Mohr's, wonach

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 78. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 491 bis 501.

## Allgemein

sich da  
ner zur  
ung zu b  
ungen N  
Gesetzes  
der Moh  
kweisung  
r na (1)  
ion des  
ber die  
kritischen  
et (2) ha  
dämpfe a  
mmoniaka  
einem ge  
weilen bei  
und von  
- 25° und  
40° und -  
es Quecke  
nicht durc  
d und de  
Diffusions  
gnault (  
on Merg  
ungen de  
einen 18  
auch mit  
dampf en  
stündiger

chim. ital. 1  
3. — (2) Co  
ierteljahrsch  
Ann. chim. 1  
Mémoires

macht darauf aufmerksam, daß hierbei in dem Quecksilberbehälter kein Luftstrom stattfindet, welcher die Quecksilberdämpfe fortbewegt.

J. Stefan (1) hat eine umfassende Abhandlung veröffentlicht über das Gleichgewicht und die Bewegung, insbesondere die *Diffusion von Gasgemengen*, bezüglich deren wir uns auf die Wiedergabe der die Hauptergebnisse zusammenfassenden einleitenden Inhaltsübersicht beschränken müssen. — Die Gesetze, welche in der Mechanik für das Gleichgewicht und die Bewegung von Flüssigkeiten abgeleitet werden, gelten zunächst nur für einfache Flüssigkeiten, d. i. solche, welche aus lauter gleichartigen Molekülen bestehen. Sie gelten auch noch für zwei oder mehrere an einander liegende Flüssigkeiten, wenn sich diese nicht mischen können. Ist aber eine Flüssigkeit ein Gemenge, also aus verschiedenen Arten von Molekülen zusammengesetzt, oder sind mischbare Flüssigkeiten an einander gelagert, so stören die Erscheinungen der Diffusion die nach den Gesetzen der Hydrostatik und Hydrodynamik berechneten Zustände des Gleichgewichts und der Bewegung. Zur Berechnung der wirklichen Vorgänge in einem Gemenge müssen Gleichungen aufgestellt werden, welche die Bedingungen des Gleichgewichts und die Gesetze der Bewegung für jeden einzelnen Bestandtheil in dem Gemenge enthalten. Namentlich gilt dieß für Gase, welche alle sich gegenseitig zu durchdringen vermögen. Die Aufstellung der Gleichungen für das Gleichgewicht und die Bewegung von Gasgemengen, die Anwendung dieser Gleichungen zur Berechnung der Erscheinungen der Gasdiffusion, die Prüfung derselben durch den Vergleich zwischen Rechnung und Versuch, bilden den Gegenstand der Stefan'schen Abhandlung. Es werden im ersten Abschnitte derselben auf Grund des Erfahrungssatzes, daß der Druck

Diffusion von  
Gasgemengen.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 68, 63 bis 124.

amen

is g  
na  
e C  
les  
laag  
n,  
eins  
au  
Gle  
5. in  
an  
le l  
ohne  
em  
hte  
ler.  
duc  
ind  
ht  
br,  
. de  
nw  
n A  
nen  
nun  
n n  
eine  
Ga  
ein  
auf  
che  
in  
ing  
ges  
in  
· B

derselben Form wie die Gleichung für die Verbreitung der Wärme durch Leitung. Für die Abhängigkeit des dem Leitungsvermögen entsprechenden Diffusionscoefficienten von Temperatur, Druck und den Dichten der Gase führt die Theorie zu denselben Gesetzen, welche schon von Loschmidt (1) auf experimentellem Weg gefunden worden sind. Die directe Proportionalität des Diffusionscoefficienten mit dem Quadrate der absoluten Temperatur, die umgekehrte mit dem Druck liefert die Theorie unmittelbar. Für die Abhängigkeit von den Dichten der Gase giebt die Theorie kein bestimmtes Gesetz, sie bezeichnet aber von den möglichen als das einfachste das der reciproken Quadratwurzel aus dem Producte der Dichten der beiden Gase. Im vierten Abschnitte werden die für ein *Gemenge von drei Gasen* geltenden Gleichungen angewendet zur Berechnung der Mengung zweier Gase, denen ein drittes gleichartig beigemischt ist. Es folgt, daß die Geschwindigkeit der Diffusion, auf denselben Druck bezogen, durch das dritte Gas, wenn es gleichartig mit einem der beiden andern ist, nicht verändert wird, daß sie aber für jedes der beiden Gase vergrößert oder verkleinert wird, wenn das spec. Gewicht des beigemengten Gases unter oder über dem des anderen der zwei Gase liegt. Das dritte Gas bleibt dann nicht gleichförmig vertheilt, sondern wird anfänglich auf die Seite des specifisch leichteren getrieben und kehrt zum Schluß wieder in die gleichförmige Vertheilung zurück. Diese von der Theorie vorausgesagten Erscheinungen sind durch die Versuche von Wretschko (2) bestätigt worden. Zur Berechnung der Erscheinungen der Diffusion in einem Gemenge von drei und mehr Gasen fordert die Theorie nur die Kenntniß jener Constanten, welche die Diffusion je zweier der Gase im Gemenge charakterisiren. Mit Hülfe dieser werden im fünften Abschnitt nach For-

Diffusion von  
Gasgemengen.

(1) Jahresber. f. 1870, 58. — (2) Jahresber. f. 1870, 60.





gang und nicht bloß von den Differenzen, sondern auch von den absoluten Werthen der Drucke abhängig. Es wird nachgewiesen, daß der Widerstand, welchen das Diaphragma der Bewegung der Gase entgegensetzt, von derselben Ordnung ist wie jener, mit dem sich die bewegten Gase gegenseitig verzögern, oder jener, welcher aus der Beimengung eines dritten Gases zu den zwei diffundirenden entspringt.

E. H. Amagat (1) hat für *schweflige Säure* und *Kohlensäure* zwischen 0° und 250° die *Ausdehnung* im Vergleich mit Luft untersucht. Folgende Tabelle gibt die aus den Versuchsergebnissen berechneten Resultate, wobei der Ausdehnungscoefficient der Luft beständig = 0.00367 gesetzt ist :

Ausdehnung  
und Zusam-  
mendrück-  
barkeit von  
Gasen.

|                    | Schweflige Säure | Kohlensäure |
|--------------------|------------------|-------------|
| bei 0°             |                  | 0.003724    |
| zwischen 0 und 10° | 0.004288         |             |
| „ 10 „ 20°         | 0.004005         |             |
| bei 50°            | 0.003846         | 0.003704    |
| „ 100°             | 0.003757         | 0.003695    |
| „ 150°             | 0.003718         | 0.003690    |
| „ 200°             | 0.003695         | 0.003687    |
| „ 250°             | 0.003685         | 0.003682.   |

Amagat hat auch die *Zusammendrückbarkeit* genannter Gase zwischen denselben Temperaturgrenzen untersucht, indem Er von dem Atmosphärendruck ausging und die Gase auf die Hälfte des ursprünglichen Volums brachte. Folgende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse in Werthen des Verhältnisses (2)  $\frac{P \cdot v}{P_1 \cdot v_1}$  :

|        | Schweflige Säure | Kohlensäure |
|--------|------------------|-------------|
| bei 8° |                  | 1.0065      |
| „ 15°  | 1.0185           |             |
| „ 50°  | 1.0110           | 1.0036      |
| „ 100° | 1.0054           | 1.0023      |
| „ 150° | 1.0032           | 1.0014      |
| „ 200° | 1.0021           | 1.0008      |
| „ 250° | 1.0016           | 1.0006.     |

(1) N. Arch. phys. nat. 40, 320; 41, 365; im Ausz. Compt. rend. 72, 183; Gazz. chim. ital. 1871, 430, 719. — (2) Vgl. Amagat's frühere Mittheilungen im Jahresber. f. 1869, 68.

mit steigender Tempe-  
te'schen Gesetz regelmä-  
ficient, welch letzterer  
denselben Moment errei-  
riotte'schen Gesetz zu-  
ter (1) hat den Einfluß  
on *Ammoniak*, *Kohlensäure*  
kohle untersucht. Von  
für jedes Gas ist je die  
etheilt. V bezeichnet die  
em entsprechenden in n  
r Druck P absorbierte G  
ng bewirkt ungefähr die  
ten Betrag eines jeden G

| niak   | Kohlensäure |         |
|--------|-------------|---------|
| P      | V           | P       |
| 760·0  | 73·2        | 760·0   |
| 1104·8 | 84·0        | 937·9   |
| 1178·0 | 85·5        | 1014·6  |
| 1269·2 | 87·3        | 1100·2  |
| 1369·5 | 91·6        | 1412·8  |
| 1486·5 | 95·5        | 1625·6  |
| 1795·1 | 100·4       | 1912·9  |
| 2002·6 | 108·0       | 2324·1  |
| 2608·5 | 113·0       | 2960·2  |
|        | 182·4       | 3793·2. |

aus (2) erläutert, gelege  
Zersetzungsproducte der  
ch Beschreibung und Z  
r Dampfdichtebestimmung  
aus einer gewogenen Men  
nen, mit einem indifferen  
es wird der nach dem A

loc. J. [2] **B**, 76. Dessen frül  
Dämpfen und Gasen durch Kol  
5; f. 1867, 87; f. 1868, 47; f.  
171, 829.

aufgeschmolzenen Glasrohr bei bestimmter, durch ein Dampfbad herzustellender, Temperatur zurückbleibende Bruchtheil des indifferenten Gases ermittelt.

T. E. Thorpe (1) hat einen, am a. O. nicht näher Dampfdichtebestimmung. beschriebenen, Apparat vorgezeigt zur Bestimmung des spec. Gew. gewisser flüchtiger Verbindungen. Mittels desselben fand Er die Dichte des *Phosphoroxychlorids*  $\text{POCl}_3$  zu 7.47062, 7.47014, 7.47019; diejenige des *Vanadiumoxychlorids*  $\text{VOCl}_3$  zu 8.06408, 8.06381, 8.06450. — Der Apparat lasse sich mit grösseren oder kleineren Abänderungen auch anderweitig verwenden: zur Bestimmung von Ausdehnungscoefficienten, als Pipette zum Bromen von Kohlenwasserstoffen.

Die Leichtmetalle besitzen eine geringere, die Schwermetalle eine grössere Dichte als ihre Oxyde. Graham (2) Dichtigkeit der Elemente und ihrer Oxyde. hat gezeigt, dass das in Legirung mit Palladium befindliche feste Hydrogenium im Mittel das spec. Gew. 0.733 besitze; das *Hydrogenium* gehört mithin zu den Leichtmetallen. Hält man nun nach H. Ludwig (3) Umschau unter den übrigen bisherigen Nichtmetallen (Metalloïden), so ist nur noch das auf der Grenze stehende *Silicium* specifisch leichter als sein Oxyd; alle übrigen Metalloïde hingegen verhalten sich, soweit man nachkommen kann, bezüglich des Dichtigkeitswechsels den Schwermetallen ähnlich. Man darf sonach die Classification der Metalle auf alle Elemente ausdehnen und *Leichtelemente* den *Schwerelementen* gegenüber stellen. Die ersteren zählen die stärksten Basenzeuger, die letzteren die stärksten Säurenzeuger zu ihren Gliedern. Ludwig gibt eine betreffende Zusammenstellung der Elemente und ihrer Oxyde nebst den zugehörigen spec. Gewichten.

(1) Chem. News 34, 287. — (2) Jahresber. f. 1868, 144. —

(3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 588; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] 18, 62.



| Metallisches Radical   | Aequivalent | Modul | Metalloïdisches Radical            | Aequivalent | Modul | Dichtigkeit von Salzlösungen. |
|------------------------|-------------|-------|------------------------------------|-------------|-------|-------------------------------|
| Ammonium $\text{NH}_4$ | 18          | 0     | Chlor $\text{Cl}$                  | 35.5        | 0     |                               |
| Kalium $\text{K}$      | 39          | 80    | Brom $\text{Br}$                   | 80          | 34    |                               |
| Natrium $\text{Na}$    | 23          | 25    | Jod $\text{J}$                     | 127         | 64    |                               |
| Calcium $\text{Ca}$    | 20          | 26    | Sulfate $\text{SO}_4$              | 48          | 20    |                               |
| Magnesium $\text{Mg}$  | 12          | 20    | Nitrate $\text{NO}_3$              | 62          | 15    |                               |
| Strontium $\text{Sr}$  | 44          | 55    | Carbonate $\text{CO}_3$            | 30          | 14    |                               |
| Baryum $\text{Ba}$     | 69          | 73    | Dicarbonate $\text{C}_2\text{O}_3$ | 52          | 16    |                               |
| Mangan $\text{Mn}$     | 28          | 37    |                                    |             |       |                               |
| Eisen $\text{Fe}$      | 28          | 37    |                                    |             |       |                               |
| Zink $\text{Zn}$       | 30          | 41    |                                    |             |       |                               |
| Kupfer $\text{Cu}$     | 32          | 42    |                                    |             |       |                               |
| Cadmium $\text{Cd}$    | 56          | 61    |                                    |             |       |                               |
| Blei $\text{Pb}$       | 104         | 108   |                                    |             |       |                               |
| Silber $\text{Ag}$     | 108         | 105   |                                    |             |       |                               |

Um z. B. die Dichtigkeit einer Normallösung von Kaliumnitrat abzuleiten, hat man der Zahl 1.015 des Chlorammoniums die beiden Moduln des Kaliums 30 und des Radicals  $\text{NO}_3$  15 zuzuzählen und findet 1.060 in Uebereinstimmung mit dem Versuche. — Für concentrirte Lösungen trifft die Regel nicht zu. — Nach Valson entsprechen die von Ihm bezüglich der Salzlösungen erhaltenen Ergebnisse anderen neueren Anschauungen, insbesondere dem von P. A. Favre ausgesprochenen Grundsatz der Thermonutralität. Man kommt also genau zu demselben Resultat, wenn man statt der Wärmewirkungen in Betracht zieht die Capillarwirkungen oder die Dichtigkeitsänderungen.

C. Marignac(1) begründet die Bemerkung, daß die vorerwähnten s. g. Principien nur als Annäherungen betrachtet werden dürfen, die zwar hinreichen, um einen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen den verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften zu erweisen, aber doch zu entfernt sind, um als Ausdruck des Gesetzes selbst betrachtet werden zu dürfen.

(1) N. Arch. ph. nat. 43, 94.



grenzen um so ausdehnbarer ist, je niedriger ihr Siedepunkt liegt.

H. L. Buff (1) hat im Anschluß an frühere (2) Untersuchungen das spec. Volum eines zwischen  $96.5^{\circ}$  und  $96.8^{\circ}$  siedenden Allylalkohols bei  $96.5^{\circ}$  zu 74.6, also in der That etwas grösser gefunden als sich nach den Zahlen von H. Kopp (3) berechnet. Da nun der untersuchte Allylalkohol noch etwas Wasser enthielt, welches das spec. Volum sinken läßt, so erachtet Buff das spec. Volum von 74.6 auch noch für etwas zu gering.

Spec. Volum  
des Allyl-  
alkohols.

H. Wild (4) kritisirt die in einer Arbeit über die Bestimmung des Ausdehnungscoefficienten eines Silberbarrens von E. Plantamour und A. Hirsch gemachte Bemerkung, daß Ihre und Paalzow's Bestimmungen der absoluten Ausdehnung des Normalmaßes von Aluminiumbronze in dem eidgenössischen Bureau für Maß und Gewicht weder unter sich noch mit den früheren Wild's übereinstimmen. Plantamour und Hirsch (5) antworten unter Mittheilung einiger Einzelheiten Ihrer in Gemeinschaft mit Paalzow ausgeführten Versuche. Wild (6) entgegnet mit neuen Untersuchungen, nach welchen bis jetzt kein Grund vorliege für die Annahme einer Veränderlichkeit in der Ausdehnung des erwähnten Normalbarrens und demnach alle auf diesen Barren sich stützenden Resultate ihren vollen Werth behalten.

Ausdehnung  
fester Körper.

Nach einem Vortrag von W. Odling (7) über die wiederaufgelebte Phlogistontheorie enthält diese vielfach mißbrauchte Lehre ein Element von unvergänglicher

Thermisch-  
chemische  
Untersuchungen.  
Phlogiston  
und Energie.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 647. — (2) Jahresber. f. 1866, 19. — (3) Jahresber. f. 1855, 21; f. 1856, 22. — (4) N. Arch. ph. nat. 41, 5. — (5) N. Arch. ph. nat. 41, 8. — (6) N. Arch. ph. nat. 41, 373. — (7) Chem. News 33, 243, 256; im Ausz. (Corresp.) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 421.





eine Eisenplatte zu dem Resultat, daß dabei fast alle lebendige Kraft in die Wärme umgesetzt wird, welche zur Erwärmung und Schmelzung des Blei's nothwendig ist.

R. Clausius (1) knüpft an Seinen (2) früher entwickelten Satz über das Virial an und zeigt, wie das Gesetz, wonach die Arbeit, welche die Wärme bei einer Anordnungsänderung eines Körpers thun kann, der absoluten Temperatur proportional ist, und mit ihm der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie sich auf allgemeine mechanische Principien zurückführen läßt. Dabei hält Clausius an der Annahme fest, daß die in einem Körper wirklich vorhandene Wärme nur von seiner Temperatur und nicht von der Anordnung seiner Bestandtheile abhängt (3). — Danach macht L. Boltzmann (4) geltend, daß Er schon in einer 1866 erschienenen Abhandlung (5) den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie in ähnlicher Weise auf allgemeine mechanische Principien zurückgeführt habe. Hierauf gesteht Clausius (6), welcher Boltzmann's Abhandlung vollständig übersehen hatte, Diesem in allen übereinstimmenden Punkten beider Abhandlungen unbedingt die Priorität zu. Er räumt ein, daß Boltzmann's Ausdrücke der Disgregation und Entropie bis auf zwei näher erörterte Punkte mit den Seinigen übereinstimmen; aber Dessen allgemeine mechanische Gleichung, aus welcher Derselbe diese Ausdrücke abgeleitet habe, sei mit der Seinigen nicht identisch, sondern nur ein specieller Fall derselben.

Zurückführung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf allgemeine mechanische Principien.

L. Boltzmann hat mathematische Entwicklungen veröffentlicht über das Wärmegleichgewicht zwischen mehratomigen Gasmolekülen (7) und über einige allge-

Wärmegleichgewicht.

(1) Pogg. Ann. 143, 488. — (2) Jahresber. f. 1870, 77. — (3) Bessiglich dieses Satzes vgl. Jahresber. f. 1870, 118; f. 1869, 87. — (4) Pogg. Ann. 143, 211. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 53. — (6) Pogg. Ann. 144, 265. — (7) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 63, 397 bis 418.



werden solle, nicht zu übersehen sei, daß schon viel früher die Sache weiter gediehen wäre als sie Herschel geführt habe. R. Hermann (1) habe den Uebelständen des Lavoisier-Laplace'schen Eiscalorimeters dadurch abzuhelpen gesucht, daß Er als Mittel der Messung die Volumänderung des Eises beim Schmelzen gewählt habe, und habe Seinen Apparat beschrieben und eine Zeichnung davon gegeben.

E. Reichert (2) beschreibt unter Beigabe einer Ab-  
 bildung einen neuen Thermoregulator, welcher im Wesent-  
 lichen aus einem Thermometer mit großem Gefäß besteht  
 und in das auf constanter Temperatur zu erhaltende Was-  
 ser- oder Oelbad eingetaucht wird. Das in Folge der  
 Erwärmung sich ausdehnende Quecksilber regelt die Zu-  
 flußöffnung des zur Heizung dienenden Leuchtgases. Diese  
 Vorrichtung wird von C. Kramer, Glasbläser in Freiburg  
 (Baden), zum Preise von 2 Thlr. hergestellt. Ref. darf  
 hinzufügen, daß Er sich von den guten Leistungen einer  
 solchen wiederholt überzeugt hat.

Thermoregu-  
 lator.

Fr. Mohr (3) kommt durch Seine Anschauungen über  
 die Natur der Gase zu dem Schluß, daß die specifische  
 Wärme für die Atomgewichte der Gase eine gleiche Größe  
 ist, wie nach dem Dulong'schen Satz für die festen Ele-  
 mente.

Spec. Wärme  
 der Gase.

Fr. Mohr scheint keine Kenntniß davon zu haben,  
 daß die von Ihm (4) veröffentlichte Ableitung des Ver-  
 hältnisses der specifischen Wärme der Gase bei constantem  
 Druck zu derjenigen bei constantem Volum unter Be-  
 nutzung des von Joule (5) durch Reibungsversuche be-  
 stimmten Arbeitswerths der Wärmeeinheit schon längst

Ableitung des  
 Verhältnisses  
 der beiden  
 spec. Wärmen  
 der Gase.

(1) Nouveaux mémoires de la société impér. des naturalistes de  
 Moscou, 1834, Bd. 3, S. 155. — (2) Pogg. Ann. 144, 467. —  
 (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 234. — (4) Pogg. Ann. 143, 477;  
 Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 490; Gazz. chim. ital. 1871, 428. —  
 (5) Jahresber. f. 1850, 36.



gebnisse der Untersuchungen über *Kohlensäure* (Siedepunkt  $-78.2^{\circ}$  bei 760 mm), über *Ammoniak* (Siedepunkt  $-38.5^{\circ}$ ) und über *Aethylchlorid* (Siedepunkt  $+12.5^{\circ}$ ). Regnault beschreibt die Anwendung der durch Abbildungen veranschaulichten Apparate. Ohne ausführliches Eingehen auf die Bedeutung der Beobachtungswerthe und die sich hieran schliessenden Ableitungen würden die in Tabellen zusammengestellten Endergebnisse nicht verständlich sein, weshalb auf die Abhandlung selbst verwiesen werden muß.

J. Moutier (1) giebt mathematische Entwicklungen bezüglich der Wärmeentwicklung beim Lösen der Gase in Flüssigkeiten.

Lösungs-  
wärme der  
Gase.

F. Narr (2) hat Versuche angestellt über die Erkaltung und Wärmeleitung in Gasen, die sich auf *Wasserstoff*, *Stickstoff*, *Luft* und *Kohlensäure* beziehen bei einem Druck von 90 mm. Der Beschreibung des Apparats, der Versuchsmethode und Berechnung reiht Narr die Zahlenergebnisse der Untersuchung an. Aus den unmittelbaren Schlüssen seien folgende Resultate hervorgehoben: 1) Der mathematische Ausdruck, den Dulong und Petit abgeleitet, stellt das wahre Gesetz für die Aenderung der Erkaltungsgeschwindigkeit mit der Temperatur nicht dar, insofern er den bloßen Erkaltungseffect der Gase angeht. 2) Der Erkaltungseffect der verschiedenen Gase ist sehr verschieden; dieselben ordnen sich hierbei nicht nach ihrem chemischen, sondern nach ihrem physikalischen Verhalten, indem *Wasserstoff* und *Kohlensäure* — zwei durch die große Verschiedenheit ihres specifischen Gewichts und ihrer Wärmecapacität so ausgezeichnete Gase — auch hierin Extreme darstellen, während *Stickstoff* und atmosphärische *Luft*, die durch fast identische physikalische Constanten charakterisirt sind, auch fast identische Erkaltungsgeschwindigkeiten be-

Erkaltung  
und Wärme-  
leitung in  
Gasen.

(1) Compt. rend. 33, 616. — (2) Pogg. Ann. 143, 128.



ausgedehnten Abhandlung die Wärmeleitung der Gase aus der Molekularbewegung erklärt und ihren Zusammenhang mit dem spec. Gew. bestimmt nachgewiesen habe. Auch eine fernere in dem Aufsätze von Mohr erwähnte Erscheinung, nämlich daß bei gleich starkem galvanischem Strome ein in Kohlensäure befindlicher Platindraht schon glühen kann während ein in Wasserstoff befindlicher ebensolcher Draht noch dunkel ist, habe Er (1) in einer besonderen Abhandlung 1852 weitläufig besprochen. — In Gegenbemerkungen kritisirt Mohr (2) einige von Clausius erhaltene Resultate und hebt Seine eigene Berechtigung zu Prioritätsansprüchen auf dem Gebiete der Gastheorie hervor. — In einer Erwiderung hierauf erklärt und rechtfertigt Clausius (3) Seine Absicht, von einer Vertheidigung gegen Angriffe von Seiten Mohr's Abstand zu nehmen.

Hinterlassene Versuche von Despretz über die Wärmeleitung in geschichteten Flüssigkeiten hat Saigey veröffentlicht (4). Ein hölzernes cylindrisches Gefäß, 72 cm hoch und 40 cm im Durchmesser, wurde zur Hälfte mit Nitrobenzin von dem spec. Gew. 1.20 gefüllt und darüber Wasser gegossen. Zehn horizontale Thermometer dienten zur Beobachtung des stationären Temperaturzustands, während eine constante Wärmequelle auf die Oberfläche des Wassers wirkte. Bei dem Versuch Nr. 1 befanden sich die Gefäße der Thermometer in der Axe des Cylinders, bei dem Versuch Nr. 2 reichten dieselben bloß bis in die Mitte des Halbmessers. Die nachfolgende Tabelle giebt die Abstände der Thermometer von der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten und die Ueberschüsse der be-

Wärmelei-  
tung in ge-  
schichteten  
Flüssigkei-  
ten.

(1) Pogg. Ann. 97, 501; Jahresber. f. 1852, 39. — (2) Deutsch. h. Ges. Ber. 1871, 485. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 579. — (4) Monit. scientif. 1870, 254; im Ausz. Pogg. Ann. 143, 626; Compt. rend. 72, 484.



Wärmelei-  
tung in ge-  
schichteten  
Flüssigkeiten.

beobachteten Temperaturen über  
gebung.

|             | Thermo-<br>meter | Versuch 1 |
|-------------|------------------|-----------|
| Wasser      | A                | 188.7 mm  |
|             | B                | 101.8     |
|             | C                | 69.1      |
|             | D                | 41.5      |
|             | E                | 17.5      |
| Nitrobenzin | F                | 17.5      |
|             | G                | 46.6      |
|             | H                | 76.7      |
|             | I                | 106.2     |
|             | K                | 188.6     |

Saigey hat die diesen Zahlen  
gezeichnet, indem Er die Abstände  
Temperaturüberschüsse als Ordina-  
ten bilden letztere annähernde  
Proportionen. Nimmt man die A  
das mittlere Verhältniß der  
Ordinaten :

|                | Versuch N |
|----------------|-----------|
| im Wasser      | 0.861     |
| im Nitrobenzin | 0.789     |

An der Grenze der beiden Flüssigkeiten  
keine Thermometer angebracht  
gehen hier auseinander; vom  
welches beiläufig 3.7 mal schlechter  
rechnete Temperatur um 2 bis

Spec. Wärme  
w. geringer  
Lösungen.

A. Wüllner (1) weist die Be-  
züglich der Ungenauigkeit  
Schüller (3) für die spec. W.  
als unzutreffend zurück.

(1) Pogg. Ann. 148, 156. —

(3) Jahresber. f. 1869, 98.

Nach Fr. Mohr (1) zeigen sich bei chemischen, unter Wärmewirkungen stattfindenden Verbindungen die Veränderungen in der Art, daß 1) wenn Wärme ausgetreten ist, das neue Product einen höheren Schmelzpunkt, Siedepunkt, geringere Flüchtigkeit besitzt als das Mittel der Componenten, 2) wenn Wärme eingetreten ist, d. h. wenn Kälte entstanden ist, das neue Product leichter schmelzbar, leichter vergasbar, schwerer gefrierbar ist als das Mittel der Componenten. Mohr schließt aus den Erscheinungen bei der Verbindung des Wassers mit anderen Körpern, daß sämtliche Hydrate mit ihrem Wassergehalt als darin vorhandenem Bestandtheil wieder herzustellen sind, wie Kalkhydrat, Schwefelsäurehydrat u. s. w.

Wärmewirkungen des Wassers bei Lösungen.

P. A. Favre (2) hat mittelst abgeänderter und hinsichtlich ihrer Einrichtung in einer Anmerkung von ihm näher besprochener Quecksilbercalorimeter Wärmeentwickelungen beobachtet und in Tabellen zusammengestellt, welche betreffen 1) die Bildung einiger Zink- und Kupfersalze; 2) die Auflösung einiger Salze in reinem Wasser und in Wasser, welches ein oder mehrere Aequivalente gewisser Säuren oder Basen oder anderer Salze gelöst enthält; 3) die successive Lösung mehrerer Salze in viel Wasser; 4) die Niederschlagung von 1 Aeq. Schwefelsäure als Baryumsulfat aus verschiedenen Sulfaten, welche stets die gleiche Wärmemenge ergibt unabhängig von dem gelösten Sulfat.

Wärmeentwickelungen bei Mischungen.

J. Thomsen (3) hat die *Affinität des Wasserstoffs zum Chlor* durch Verbrennung von Chlor in einer Atmosphäre von Wasserstoff bestimmt. Den Verbrennungsraum bildete eine Platinhohlkugel von 0.5 l Inhalt, welche in dem etwa 2500 g Wasser enthaltenden Calorimeter sich befand. In demselben Apparat wurde auch die *Affinität*

Verbindungswärme von Wasserstoff mit Chlor, mit Sauerstoff, mit Stickstoff.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 814 bis 823. — (2) Compt. rend. 18, 717. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 941.

is Wasserstoffs zum Sauerstoff  
 off in einer Atmosphäre v  
 ductionsfunken angezündet v  
 is Wasserstoffs zum Sticksto  
 mmen, weil die beiden Körpe  
 m geeignetsten für diese Be  
 avre und Silbermann  
 mmoniaklösung durch Chlor.  
 ärmeentwicklung lässt sich f  

$$\text{NH}_3 \text{ Aq, 3 Cl} = 3 [(\text{Cl, H, Aq}) +$$

Für die Berechnung sind d  
 omzahlen zu Grunde gelegt, i  
 $\Theta = 18.005$ ,  $\text{Cl} = 35.457$ ,  $\text{N}$   
 $= 14.044$ .

Folgende tabellarische Ver  
 bat den Zahlen von Fav  
 uselben Zahlen mit Benutzung  
 bsorptionswärme des Chlorw

|                                     | Tho               |
|-------------------------------------|-------------------|
| $(\text{H}_2, \Theta)$              | 683 <sup>*</sup>  |
| $(\text{H}_2, \text{Cl})$           | 220 <sup>*</sup>  |
| $(\text{HCl, Aq})$                  | 173 <sup>*</sup>  |
| $(\text{NH}_3 \text{ Aq, HCl Aq})$  | 122 <sup>*</sup>  |
| $(\text{H, Cl, NH}_3 \text{ Aq})$   | 515 <sup>*</sup>  |
| $3 (\text{H, Cl, NH}_3 \text{ Aq})$ | 1547 <sup>*</sup> |
| $(4 \text{ NH}_3 \text{ Aq, 3 Cl})$ | 1196 <sup>*</sup> |
| $(\text{N, H}_2 \text{ Aq})$        | 351 <sup>*</sup>  |
| $(\text{NH}_3, \text{ Aq})$         | 84 <sup>*</sup>   |
| $(\text{N, H}_2)$                   | 267 <sup>*</sup>  |

<sup>\*</sup>) Mittel von 21975, 22018, 22003, 220

<sup>\*\*</sup>) Mittel von 17279, 17351, 17311.

J. Thomsen (2) macht d  
 i der Berechnung der Versuch

(1) Jahresber. f. 1867, 15; f. 186  
 c. 1871, 922.

Deville und P. Hautefeuille (1) über die bei der Zersetzung des Chlorstickstoffs sich entwickelnde Wärmemenge Irrthümer eingeschlichen haben, nach deren Beseitigung die Uebereinstimmung der beiden Resultate gänzlich verschwindet und sich eine Differenz von 30 Proc. herausstellt. Anlässlich des Umstands, dass die zweite Bestimmung mit dem Quecksilbercalorimeter nach Favre und Silbermann erhalten worden ist, hebt Thomsen wiederholt die Unbrauchbarkeit dieses Instruments hervor, nachdem Er Seinen früheren (2) diesbezüglichen Ausführungen unterdeß (3) weitere vergleichende Zusammenstellungen hatte folgen lassen zum Erweis, dass das Quecksilbercalorimeter ganz ungeeignet sei zur Erreichung genauer thermochemischer Bestimmungen.

Ungenauig-  
keit des  
Quecksilber-  
calorimeters.

A. Ditte (4) hat die Wärmeentwickelungen bei der Verbindung von *Magnesium*, *Cadmium*, *Indium* und *Zink* mit *Sauerstoff* bestimmt. Er wandte dabei das Quecksilbercalorimeter für zwei Methoden an. Nach der einen wurde die Wärmeentwickelung beim Auflösen einerseits des Metalls andererseits des Oxyds in Schwefelsäure bestimmt und aus dem Unterschied die gesuchte Zahl berechnet. Nach der zweiten wurde die Wärmeentwickelung beim Auflösen einerseits des Metalls andererseits des Oxyds in Jodsäure bestimmt; 1 Aeq. Metall zersetzt beim Uebergang in Jodat  $\frac{1}{2}$  Aeq. Jodsäure, wodurch 2792 cal verbraucht werden (5) : hiernach konnte die Verbrennungswärme des Metalls abgeleitet werden. Für Magnesium kamen beide Methoden zur Anwendung, für Zink und Indium die erste, für Cadmium die zweite. Folgende Verbrennungswärmen wurden erhalten :

Wärmeent-  
wickelung bei  
der Oxyda-  
tion des Mag-  
nesiums, Cad-  
miums, In-  
diums und  
Zinks.

(1) Jahresber. f. 1869, 180. — (2) Jahresber. f. 1869, 118. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 591; Bull. soc. chim. [2] 18, 67. Vgl. auch diesen Jahresbericht S. 76. — (4) Compt. rend. 73, 762, 858; 73, 108; N. Arch. ph. nat. 41, 344, 482; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 529; Bull. soc. chim. [2] 18, 61. — (5) Vgl. Ditte, Jahresber. f. 1870, 184.



so sehr auch dies letztere Ergebniss der gewöhnlichen Annahme widerspricht, wonach der Wärmeinhalt eines Körpers mit wachsender Dichte abnimmt.

Auch für zwei verschiedene Formen des *Cadmiumoxyds* hat Ditte (1) die Wärmeentwicklung beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure (382.5 g Säurehydrat in 1 l) bestimmt mittels des Quecksilbercalorimeters :

Wärmeinhalt  
des krystalli-  
sirten und des  
amorphen  
Cadmium-  
oxyds.

|                                                                                                          | für 1 g | für 1 Aeq. |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| <i>Schwarzes krystallisiertes Oxyd</i><br>(durch Glühen des Cadmiumnitrats)                              | 229.6   | 14238      |
| <i>Oranges amorphes Oxyd</i><br>(durch Glühen des Cadmiumcarbonats<br>oder durch Verbrennen von Cadmium) | 234.1   | 14513      |

Demnach scheint ein Körper durch Krystallisation eine kleine Wärmemenge zu verlieren, wie dies auch die Untersuchungen von Favre über Oxydation des Kohlenstoffs und des Schwefels und diejenigen von Troost und Hantefeuille über Silicium ergeben.

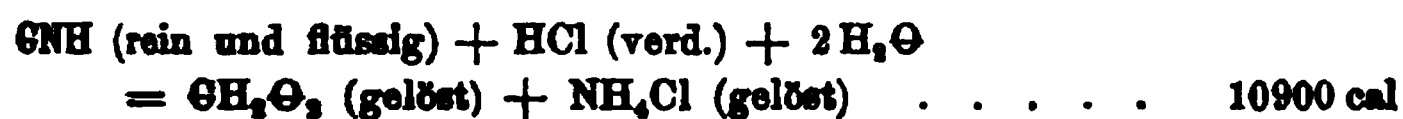
C. Marignac hat vorläufigen Bemerkungen (2) zur Untersuchungsmethode von Ditte vergleichende Untersuchungen (3) der Auflösungswärmen von verschieden erhitzter *Magnesia* und von *Zinkoxyd* in mit 25 Aeq. Wasser verdünnter Schwefelsäure von 0.8537 spec. Gew. folgen lassen. Die Säure befand sich in einem cylindrischen Metallgefäß, dessen Wärmecapacität 6 g Wasser entsprach und das in einem eisernen, von Wasser von der herrschenden Temperatur umgebenen Cylinder hing. Nach eingetretener constanter Temperatur wurde eine bestimmte Menge des Oxyds eingebracht. Ein in  $\frac{1}{50}^{\circ}$  getheiltes Thermometer diente als Rührer und gab die Temperaturerhöhung an, welche in allen Fällen 4 Minuten nach Einführung des Oxyds abgelesen wurde, da die Lösung der in feiner

Auflösungs-  
wärme der  
Metalloxyde.

(1) Compt. rend. 53, 272; im Auss. Bull. soc. chim. [2] 16, 137. — (2) N. Arch. ph. nat. 41, 434. — (3) N. Arch. ph. nat. 42, 309; im Auss. Instit. 1871, 188.



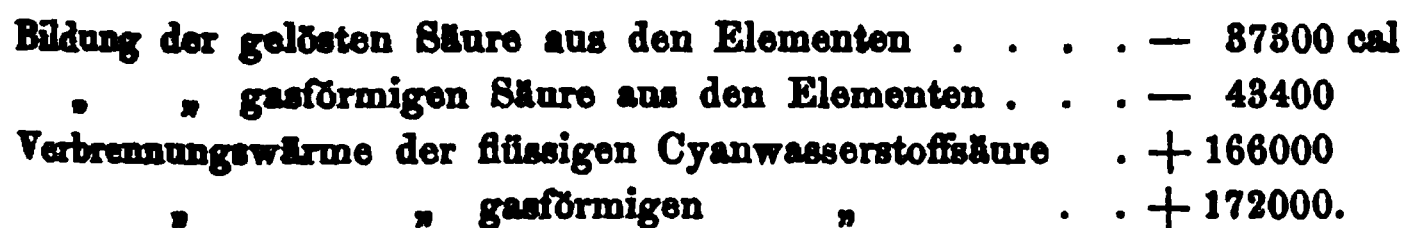
1. *Cyanwasserstoffsäure*. Ein bekanntes Gewicht derselben wurde durch sehr concentrirte Salzsäure zersetzt, nach Vollendung der Umwandlung die Mischung mit viel Wasser verdünnt und abermals die Wärmeentwicklung gemessen, wonach :



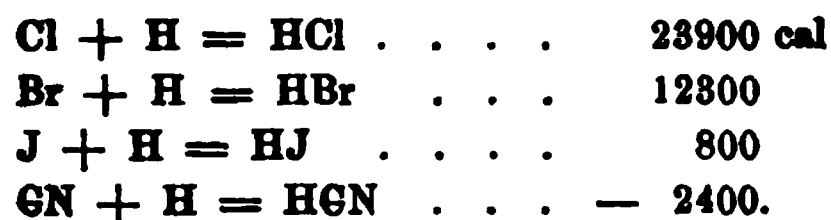
und



Dieselbe Säure kann beim Lösen in Wasser je nach dem Verhältniß Wärme binden oder entbinden. Mit viel Wasser entwickeln sich 400 cal. Die Verdampfungswärme wurde für GNH zu 5700 cal gefunden. Wonach



Die Blausäure ist wie die anderen von den Elementen ausgehend unter Wärmebindung gebildeten Körper, z. B. Acetylen, sehr geneigt zu Condensationen und polymeren Umwandlungen. — Berthelot stellt folgende Wärmewirkungen bei der Bildung der Wasserstoffsäuren zusammen :



Die drei ersten Reactionen finden mit wachsender Schwierigkeit statt, die letzte überhaupt nicht. Dagegen bildet sich die Blausäure direct unter dem Einfluß des elektrischen Funkens aus Acetylen und Stickstoff



Die Bildung der Blausäure aus ameisensaurem Ammoniak wirft einiges Licht auf die Theorie der Amide. Die Reaction  $\text{CH}_2\text{O}_2, \text{NH}_3 = \text{HCN} + 2 \text{H}_2\text{O}$  würde, wenn

Thermochemische Untersuchungen von Cyanverbindungen.



bei gewöhnlicher Temperatur  
inden könnte, unter Bildung v  
säure 13400 cal absorbiren;  
ies beide Körper als Gase abgi  
biren. Umgekehrt findet be  
ser an das Formamid oder die  
ndung statt, im ersteren Fall  
, im letzteren von 10800 cal.

2. *Cyankalium*. Durch Vereinigung  
beim Lösen in 40 Gewichtstheilen V  
(verdünnt) + KOH (verdünnt) . .  
(rein) beim Lösen in viel (100 bis 1  
h  $\text{C} + \text{N} + \text{K} = \text{CNK}$  . . .  
r entwickelt  $\text{Cy} + \text{K} = \text{KCy}$  .

Die bei der Vereinigung von  
ende Wärme ist geringer als bei  
1 und organischen Säuren, die  
kaliumlösungen selbst durch  
— Bei der Umwandlung der  
er Lösung zu Ameisensäure. In  
en 8500 cal entwickelt. Wenn  
langsam vor sich geht, wird  
leicht durch Wasserdampf zer  
eln sich 19000 cal.

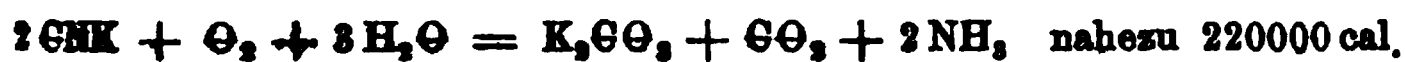
3. *Cyanammonium*. Berthollet'sche  
ndung bei der Vereinigung  
gelöstem Ammoniak zu ungelöstem  
ig des frisch bereiteten Salzes  
ser absorbirt 4400 cal. Daraus  
ung von Cyanwasserstoffgas  
m Cyanammonium 20500 cal  
enten ausgehend würde man  
 $\text{C} + \text{N}_2 + 2\text{H}_2 = \text{CNH}_2, \text{NH}_2$  (fest)

4. *Cyanquecksilber*. Die Reaction  
Hg würde —82000 cal liefern  
 $\text{C} + \text{Hg} = \text{Cy}_2\text{Hg}$  ungefähr null

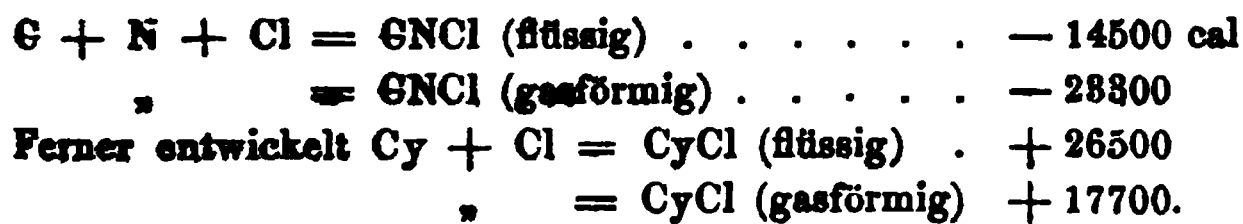
Thermoche-  
mische Unter-  
suchungen  
von Cyanver-  
bindungen.

stattfindet. Die einfache Substitution des Cyans durch Chlor unter Bildung von Quecksilberchlorid würde 50000 cal entwickeln. Die wirkliche Reaction  $\text{Cy}_2\text{Hg} + 2\text{Cl}_2 = \text{Cl}_2\text{Hg} + 2\text{CyCl}$  . . . 86000 cal, das Chlorcyan als gasförmig angenommen.

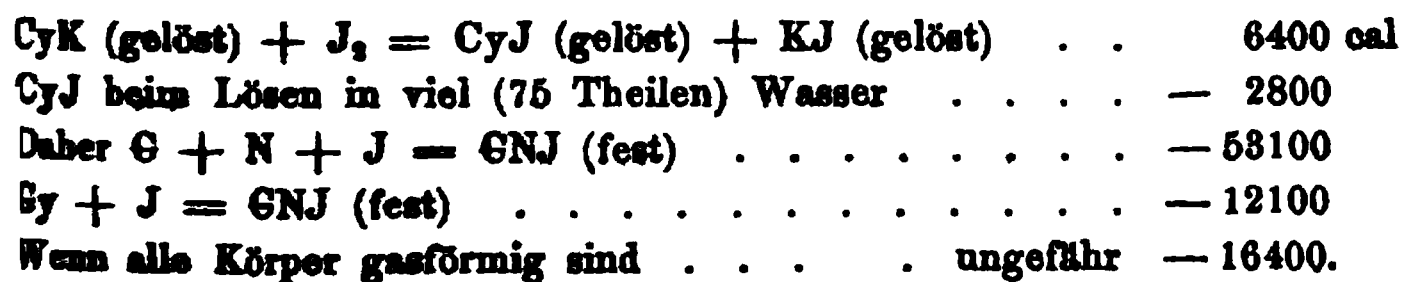
5. *Kaliumcyanat*. Die Zersetzung dieses Salzes durch Salzsäure bei Gegenwart von so viel Wasser, daß die Kohlensäure gelöst bleibt, entwickelte 28800 cal. Die Lösung von  $\text{GNK}()$  in 300 Thl. Wasser absorbirt 5200 cal. Daraus ergeben sich für die Bildung des Salzes von den Elementen aus 108400 cal und für die Vereinigung von  $\text{CyK}$  mit  $\text{O}$   $108400 - 12 \cdot 200 = 96200$  cal. Die allmähliche Zersetzung einer Kaliumcyanatlösung in Kalium- und Ammoniumcarbonat giebt 23300 cal. Die Zersetzung des geschmolzenen Salzes mit Wasserdampf in Kaliumcarbonat, Kohlensäure und Ammoniakgas gibt ungefähr 13000 cal. Man ersieht daraus, mit welcher Sorgfalt man bei der Darstellung von Cyankalium den Sauerstoff und Wasserdampf fern halten muß, da



6. *Chlorcyan*. Das durch Zersetzung dieses Körpers durch verd. Kalilauge entstandene Gemenge von Cyanat und Carbonat wurde durch Salzsäure in Kohlensäure und Salmiak umgewandelt. Die ganze Reaction entwickelte 61700 cal. Die Verdampfungswärme von  $\text{CyCl}$  betrug 8800 cal. Sonach hat man



### 7. *Jodcyan*. Berthelot fand



8. *Bromcyan*. Es wurde t



Wenn alle Körper gasförmig sind .

Die Vereinigung des Cyan  
Wärme, mit Brom wenig oder  
des Bromids, mit Jod hat man  
findet die Bildung des Jodids u  
direct statt, sondern erst bei A  
durch das Eintreten der aus c  
von Jodkalium entspringenden

Schließlich stellt Berthel  
mit früheren von Ihm und L  
zusammen :

Einfache Substitution : H durch Cl



Einwirkung von  $\text{Cl}_2$  unter Bildung von



Hiernach erklärt sich de  
Jodverbindungen und den Chl  
sichtlich ihrer Bildungsweise v  
durch thermochemische Betrach

Berthelot (2) hat die  
Bildung organischer, von der S  
Verbindungen untersucht :

(1) Jahresber. f. 1869, 125 (1).  
Bull. soc. chim. 20, 228; im Ausz. !

|                                                                                           |          |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <i>Salpetersäuredäther</i> * : $C_2H_5O + NO_3H = C_2H_5(NO_3H) + H_2O$                   | 5800 cal |
| <i>Nitroglycerin</i> : $C_3H_5O_3 + 3NO_3H = C_3H_5(NO_3H)_3 + 3H_2O$                     | 13000    |
| <i>Nitromannit</i> : $C_6H_{14}O_6 + 6NO_3H = C_6H_{14}(NO_3H)_6 + 6H_2O$                 | 21200    |
| <i>Schiefbaumwolle</i> : $C_{12}H_{20}O_{10} + 5NO_3H = C_{12}H_{10}O_5(NO_3H)_5 + 5H_2O$ | 55000    |
| <i>Nitroäther</i> * : $C_6H_{10}O_5 + NO_3H = C_6H_5O_4(NO_3H) + H_2O$                    | 12000    |
| <i>Nitrobenzol</i> * : $C_6H_6 + NO_3H = C_6H_5NO_2 + H_2O$                               | 36200    |
| <i>Dinitrobenzol</i> : $C_6H_5NO_2 + NO_3H = C_6H_4(NO_2)_2 + H_2O$                       | 36060    |
| <i>Chlornitrobenzol</i> : $C_6H_5Cl + NO_3H = C_6H_4ClNO_2 + H_2O$                        | 36000    |
| <i>Nitrobenzoesäure</i>                                                                   | 36000.   |

\* Für die Darstellung der besternten Körper wurde Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.50 angewandt, sonst Salpeterschwefelsäure.

Die explosive Kraft ist um so gröfser, je mehr Gas und je mehr Wärme die (innere) Verbrennung liefert. Die Wärmeentbindung bei der Verbrennung wird aber unter sonst gleichen Verhältnissen um so beträchtlicher sein, je weniger Wärme sich bei der vorgängigen Vereinigung der Salpetersäure mit dem organischen Körper entbunden hat, d. h. je weniger die Energie der verbrennenden Säure und des verbrennlichen Bestandtheils sich bei dem Vorgang der Verbindung verringert hat. Die leicht und unter furchtbaren Wirkungen vor sich gehende Zersetzung des Nitroglycerins erklärt sich aus dem Umstand, dafs nach obigen Zahlen die Salpetersäure und das Glycerin bei der Vereinigung fast alle ihre Energie bewahrt haben.

L. Troost und P. Hautefeuille (1) haben die Wärmeerscheinungen bei der Umwandlung der *Untersalpetersäure* in *Salpetersäure* und bei der Einführung dieser beiden Körper in organische Verbindungen bestimmt. Dieselben fanden durch directe Versuche für die Wärmeentbindung bei der Vereinigung von 1 Aeq. flüssiger Untersalpetersäure mit Sauerstoffgas, zu mit dem 100-fachen Gewicht Wasser verdünnter Salpetersäure, 23500 cal. Die Reduction der Salpetersäure durch Wasserstoff unter Bildung von Untersalpetersäure und Wasser liefert demnach

Wärmeerscheinungen bei Einführung von Untersalpetersäure und von Salpetersäure in organische Verbindungen.

(1) Compt. rend. 73, 378; Bull. soc. chim. [2] 16, 218; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 344.

60 — 23500 = 10960 cal für  
 tion der Säure im Maximum  
 den Dichten 1·48, 1·46, 1·  
 durch Salpetersäure erzeugt  
 nach sehr von ihrer Co  
 nelle enthält die hauptsächl  
 lten Substitutionsversuche :

| Sub-<br>stitutions-<br>ducte | Wärmeent-<br>wicklung durch<br>1 Aeq. des or-<br>gan. Körpers | Ver-<br>bren-<br>nungs-<br>wärme |
|------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| obenzin                      | 88400                                                         |                                  |
| trobenzin                    | 76800                                                         |                                  |
| otoluol                      | 88000                                                         |                                  |
| trotoluol                    | 76000                                                         |                                  |
| onaphtalin                   | 86500                                                         |                                  |
| tronaphtalin                 | 78000                                                         |                                  |

Die Erzeugung der Aethyl-  
 er geringeren Wärmeentwi

| Salpeter-<br>säure-<br>äther | Wärmeentw-<br>icklung dur-<br>1 Aeq. d<br>Körper |
|------------------------------|--------------------------------------------------|
| Nitroglycerin                | 19000                                            |
| Schiefsbaumwolle             | 52000                                            |
| Nitromannit                  | 24500                                            |

Hiernach ist der allgem  
 ogene, Schluß richtig, da  
 en Stickstoffs die verfügba  
 petersäureäthern größer ist  
 ducten.

Berthelot (1) hat die  
 schiedenen Verbindungen  
 ht. Derselbe wandte *Platina*  
 und bis zu 2·25 l Flüssigkeit  
 Irrthümern und Correcti

(1) Compt. rend. 72, 663 bis 6

Wärmeer-  
scheinungen  
bei der Ver-  
bindung von  
Alkoholen  
mit Basen.

Das Calorimeter befindet sich in einem System concentrischer Hüllen, von welchen die einen silberplattirt, die anderen von Weisblech waren. Die sehr weite äusserste wurde mehrere Tage zuvor mit Wasser gefüllt und mit Filz umkleidet zur Sicherung der Unveränderlichkeit der Temperatur des äusseren Systems während der Dauer eines jeden Versuchs. Die Thermometer gestatteten  $\frac{1}{200}^{\circ}$  zu messen und wurden häufig bezüglich des Nullpunkts und des absoluten Werths eines Grades geprüft. Die in grossen Mengen mehrere Tage vorher bereiteten und neben einander gestellten Flüssigkeiten enthielten in Grammen  $\frac{1}{2}$  Aeq. im Liter (Aeq. + Aq), manchmal  $\frac{1}{4}$  Aeq. (Aeq. + Aq'). Als Wärmeeinheit gilt die zur Erhöhung der Temperatur von 1 kg Wasser von  $0^{\circ}$  auf  $1^{\circ}$  nöthige Wärmemenge (1).

1. *Gewöhnlicher Alkohol*,  $C_2H_5\Theta$ . Eine wässrige Lösung von 32 g Alkohol im Liter und eine wässrige Lösung von 17 g Kali im Liter (ungefähr  $4 C_2H_5\Theta : K_2\Theta$ ) gaben beim Mischen eine zu vernachlässigende Temperaturänderung von  $0.005^{\circ}$ , wonach durch 160  $H_2\Theta$  auf  $C_2H_5\Theta$  nach der Mischung die Vereinigung des Alkohols mit Kali vollständig gehindert ist.

2. *Glycerin*,  $C_3H_5\Theta_3$ .

$(C_3H_5\Theta_3 + Aq) + \left(\frac{Na_2\Theta}{2} + Aq\right) \dots \dots \dots 0.372 \text{ cal}$

Beim Verdünnen dieser Mischung mit dem fünffachen

Wasservolum  $\dots \dots \dots - 0.363,$

wonach beim Verdünnen von 200  $H_2\Theta$  auf 1200  $H_2\Theta$  die wenigstens theilweise Verbindung des Glycerins mit Natron nahezu vollständig zerstört wird.

$(C_3H_5\Theta_3 + Aq) + \left(\frac{Na_2\Theta}{2} + Aq\right) \dots \dots \dots 0.529 \text{ cal.}$

Bei Zusatz eines zweiten Aequivalents Glycerinlösung  $\dots \dots 0.185.$

(1) Die hier zu Grunde liegende Wärmeeinheit ist also 1000 mal so gross als die gewöhnliche; vgl. diesen Jahresbericht S. 37, (2).

Wärmeer-  
scheinungen  
bei der Ver-  
bindung von  
Alkoholen  
mit Basen.

Weiterer Glycerinzusatz ent-  
memenge.

$$(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + \Delta q') + 2 \left( \frac{\text{Na}_2\text{O}}{2} + \Delta q \right)$$

wonach ein Ueberschuß von Na  
entbindung vergrößert.

3. Mannit,  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ .

$$(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 + \Delta q) + \left( \frac{\text{Na}_2\text{O}}{2} + \Delta \right)$$

$$(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 + \Delta q + \frac{1}{2} \left( \frac{\text{Na}_2\text{O}}{2} - \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left( \frac{\text{Na}_2\text{O}}{2} - \right. \right)$$

$$\text{also für } \left( \frac{\text{Na}_2\text{O}}{2} + \Delta q \right) \quad . \quad . \quad .$$

$$\text{Weiterer Zusatz von } \frac{1}{2} \left( \frac{\text{Na}_2\text{O}}{2} - \right)$$

Dann Zusatz des fünffachen Wasse  
was eine Zerstörung der Verbin

$$(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 + \Delta q) + \left( \frac{\text{K}_2\text{O}}{2} + \Delta \right)$$

Dann Zusatz des fünffachen Wasse

Auch Kalk zeigte sich dem b  
äquivalent mit Kali und mit Na

4. Gummi. 300 cbcm ein  
in Wasser wurden gemischt mit

15.5 Natron in 1 l . . . . .

Bei Zusatz weiterer 187 cbcm Natr

" " " 69 "

Dann beim Verdünnen mit dem

volum . . . . .

wonach vollständige Zersetzung

Wärmeer-  
scheinungen  
bei der Ver-  
bindung der  
Phenole mit  
Basen.

Gewöhnliches Phenol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$  (94 g) beim Lösen in der hun  
menge . . . . .

Diese Lösung wurde für die drei nächstfolgenden und in ungefähr 4facher Verdünnung für den vierten Versuch angewandt :

Wärmeer-  
scheinungen  
bei der Ver-  
bindung der  
Phenole mit  
Basen.

$$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{Aq}) + \left(\frac{\text{Na}_2\text{O}}{2}, \text{Aq}\right) \quad . \quad . \quad . \quad 7.34$$

$$2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{Aq}) + \left(\frac{\text{Na}_2\text{O}}{2}, \text{Aq}\right) \quad . \quad . \quad . \quad 7.42$$

$$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{Aq}) + \frac{1}{2} \left(\frac{\text{Na}_2\text{O}}{2}, \text{Aq}\right) \quad . \quad . \quad . \quad 7.46$$

$$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \frac{1}{2} \text{Aq}) + \left(\frac{\text{Na}_2\text{O}}{2}, \text{Aq}\right) \quad . \quad . \quad . \quad 7.39.$$

Diese als identisch zu betrachtenden Zahlen zeigen, daß Natriumphenat aus gleichen Aequivalenten sich in Lösungen bildet ohne Erzeugung saurer oder basischer Verbindungen und daß die Wärmeentwicklung wenig oder nicht von der Wassermenge abhängt. Das Phenol verhält sich demnach gelösten Alkalien gegenüber wie eine wahre Säure und nicht wie die gewöhnlichen Alkohole.

$$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{Aq}) + \left(\frac{\text{K}_2\text{O}}{2} + \text{Aq}\right) \quad . \quad . \quad . \quad 7.51.$$

Mit Ammoniak zeigt das Phenol ganz besondere Wärmeerscheinungen, welche Berthelot der theilweisen Zersetzung des Ammoniumphenats bei Gegenwart von Wasser zuschreibt :

|                                                                     |      |
|---------------------------------------------------------------------|------|
| (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O + Aq) + 0.4 (NH <sub>3</sub> + Aq) | 1.27 |
| + 0.4 "                                                             | 0.53 |
| + 0.4 "                                                             | 0.38 |
| + 0.4 "                                                             | 0.34 |
| + 0.4 "                                                             | 0.18 |
| + 2.0                                                               | 2.7. |

$$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{Aq}) + \left(\frac{\text{CaO}}{2} + \text{Aq}\right) \quad . \quad . \quad 7.30 \text{ und } 7.53,$$

diese Wärmeentwicklung nimmt nicht zu bei einem Ueberschuß der Base :

|                                                                   |          |
|-------------------------------------------------------------------|----------|
| (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O + Aq) + $\frac{1}{2}$ (BaO + Aq) | 2.50 cal |
| + $\frac{1}{2}$ "                                                 | 2.53     |
| + $\frac{1}{2}$ "                                                 | 2.45     |
| 1.0                                                               | 7.48.    |





*Aldehyd.* Es wurden 7.3 g Aldehyd in 300 cbcm Wasser gelöst. Dabei entwickelte sich eine große Wärme-  
menge, nämlich  $C_2H_4O + Aq. 3.62 \text{ cal}$ , was Berthelot der Bildung eines dem Chloralhydrat zu vergleichenden Aldehydhydrats zuschreibt.

Wärmeer-  
scheinungen  
bei der Ver-  
bindung von  
Aldehyd mit  
Basen.

$$(C_2H_4O + Aq) + \left(\frac{Na_2O}{2} + Aq\right) \quad \begin{matrix} \cdot & \cdot & \cdot & 4.262 \\ \cdot & \cdot & \cdot & 4.390 \end{matrix} \quad \left. \vphantom{\frac{Na_2O}{2}} \right\} 4.326$$

Beim Verdünnen mit dem fünffachen Wasservolum — 1.51.

Die Wärmeentbindung vollzieht sich in zwei wohl unterschiedenen Zeiten; etwas mehr als die Hälfte wird sofort frei, der Rest in den folgenden 4 oder 5 Minuten. Diese Erscheinung und die Wärmeentbindung bei der Vereinigung mit Wasser zeichnen den Aldehyd aus; sonst verhält er sich also den Alkalien gegenüber theils wie die Alkohole, theils wie die Säuren.

*Salicylsäure.* Wegen der geringen Löslichkeit dieser Säure befand sich nur 1 g derselben in 1 l.

Wärmeer-  
scheinungen  
bei der Ver-  
bindung von  
Alkohol-Säu-  
ren mit Basen.

$$(C_7H_5O_2 + Aq) + \left(\frac{Na_2O}{2} + Aq\right) \quad 14.6 \text{ cal.}$$

Der Zusatz eines weiteren Aequivalents Natron bewirkte keine bestimmbar Wärmeentwicklung wegen der außerordentlichen Verdünnung der Flüssigkeiten.

$$C_7H_5O_2, \text{ krystallisiert,} + \left(\frac{Na_2O}{2} + Aq\right) \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad 5.27$$

Beim Zusatz eines weiteren Aequivalents Natron . . . . . 2.00

Dann beim Verdünnen mit dem fünffachen Wasservolum . — 2.05,

wonach das zweibasische Salicylat durch viel Wasser zerstört wird, während das einbasische von der vorhandenen Wassermenge unabhängig ist.

*Milchsäure,  $C_3H_5O_3$ .* 1 Aeq. = 90 g waren in 2 l Wasser gelöst,  $\frac{1}{2}$  Aeq. Natron in 1 l wie sonst.

$$(C_3H_5O_3 + Aq) + \frac{1}{2} \left(\frac{Na_2O}{2} + Aq\right) \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad 6.81 \text{ cal}$$

$$+ \frac{1}{2} \left(\frac{Na_2O}{2} + Aq\right) \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad 6.52$$

1

18.33

Bei einem anderen Versuch . . . . . 18.44

Bei weiterem Zusatz von 1 Aeq. Natron . . . . . 0.21

Dann bei der Verdünnung mit dem fünffachen Wasservolum — 0.7.

e ur

16.

Na.  
gleich  
des

una  
di  
De  
ne  
eset  
ern  
de  
inw  
und  
der

at  
ze  
mi  
läu  
chw  
stoff  
viel  
w  
ene

81  
n V  
n L  
e F  
H<sub>2</sub>

|                                                 |                         |               |
|-------------------------------------------------|-------------------------|---------------|
| $\text{HCl} + \text{NH}_3$                      | 12.68, 12.27, im Mittel | 12.45 cal (1) |
| $\text{NO}_2\text{H} + \text{NH}_3$             | 12.58, 12.62, „ „       | 12.57         |
| $\frac{\text{SO}_4\text{H}_2}{2} + \text{NH}_3$ | 14.75, 14.82, „ „       | 14.58.        |

Thermoche-  
mische Unter-  
suchungen  
über die Am-  
moniaksalze

Diese Werthe ändern sich nicht merklich durch Zusatz eines Ueberschusses von Wasser, oder von Säure, oder von Ammoniak. — Dieselben Werthe fanden eine erste Bestätigung durch die *reciproke Einwirkung der Säuren auf die Salze*. Der Unterschied der beiden Wärmewirkungen  $K_1 - K$  ist gleich dem Unterschied der Neutralisationswärmen  $N - N_1$ :

$$\left. \begin{array}{l} \text{NH}_3 \cdot \text{HCl} + \frac{\text{SO}_4\text{H}_2}{2} \quad . \quad + 0.888 \\ \text{NH}_3 \cdot \frac{\text{SO}_4\text{H}_2}{2} + \text{HCl} \quad . \quad - 1.656 \end{array} \right\} \begin{array}{l} K_1 - K \quad N - N_1 \\ 2.044 \quad 2.080. \end{array}$$

Thomson fand 0.82 und - 1.48.

$$\left. \begin{array}{l} \text{NH}_3 \cdot \text{NO}_2\text{H} + \frac{\text{SO}_4\text{H}_2}{2} \quad . \quad + 0.808 \\ \text{NH}_3 \cdot \frac{\text{SO}_4\text{H}_2}{2} + \text{NO}_2\text{H} \quad . \quad - 1.757 \end{array} \right\} \begin{array}{l} K_1 - K \quad N - N_1 \\ 2.060 \quad 1.96. \end{array}$$

Eine neue Bestätigung fand Berthelot in der *reciproken Einwirkung der Basen auf die Salze*. Der Unterschied der beiden Wärmewirkungen  $K_1 - K$  ist gleich dem Unterschied der Neutralisationswärmen  $N - N_1$ :

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\text{SO}_4\text{Am}_2}{2} + \frac{\text{K}_2\text{O}}{2} \quad . \quad + 1.84 \\ \frac{\text{SO}_4\text{K}_2}{2} + \text{NH}_3 \quad . \quad . \quad . \quad - 0.14 \end{array} \right\} \begin{array}{l} K_1 - K \quad N - N_1 \\ + 1.48 \quad 1.18 \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\text{SO}_4\text{Am}_2}{2} + \frac{\text{Na}_2\text{O}}{2} \quad . \quad + 1.25 \\ \frac{\text{SO}_4\text{Na}_2}{2} + \text{NH}_3 \quad . \quad . \quad . \quad - 0.18 \end{array} \right\} \begin{array}{l} K_1 - K \quad N - N_1 \\ + 1.88 \quad 1.84 \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{AmCl} + \frac{\text{K}_2\text{O}}{2} \quad . \quad . \quad . \quad + 1.84 \\ \text{KCl} + \text{NH}_3 \quad . \quad . \quad . \quad - 0.08 \end{array} \right\} \begin{array}{l} K_1 - K \quad N - N_1 \\ + 1.87 \quad 1.14 \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{AmCl} + \frac{\text{Na}_2\text{O}}{2} \quad . \quad . \quad . \quad + 1.33 \\ \text{NaCl} + \text{NH}_3 \quad . \quad . \quad . \quad - 0.04 \end{array} \right\} \begin{array}{l} K_1 - K \quad N - N_1 \\ + 1.37 \quad 1.24. \end{array}$$

(1) Die hier zu Grunde liegende Wärmeeinheit ist 1000 mal so groß als die gewöhnliche; vgl. diesen Jahresbericht S. 37, (2).



Die Natronsalze haben ähnliche Ergebnisse geliefert. Thermochemische Untersuchungen über die Ammoniaksalze.

2. Theil : Durch schwache Säuren gebildete Ammoniak-  
salze.

*Borsäure* (1).

|                                                                                                                           |              |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| $\text{BoO}_3$ (1 Aeq. kryst. Säure, d. h. 70 g wasserfreie, in<br>4 l Flüssigkeit) + $\text{NH}_3$ (1 Aeq. in 2 l) . . . | 8.98 cal     |
| + $\text{NH}_3$ (zweites Aequivalent) . . .                                                                               | 2.62         |
| + $\text{NH}_3$ (drittes Aequivalent) . . .                                                                               | 1.05         |
|                                                                                                                           | <hr/> 12.62. |
| $\text{BoO}_3$ (obige Flüssigkeit) + $\text{NH}_3$ (1 Aeq. in 4 l) . . .                                                  | 8.44         |
| $\text{BoO}_3 \cdot \frac{\text{Am}_2\text{O}}{2}$ (1 Aeq. in 4 l) + 1 Vol. Wasser . . .                                  | — 1.00       |
| „ + 5 Vol. Wasser . . .                                                                                                   | — 2.17       |
| $\text{BoO}_3$ (1 Aeq. in 4 l) + $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{2}$ (1 Aeq. in 2 l) . . .                                    | 11.56        |
| + $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{2}$ (zweites Aequivalent) . . .                                                             | 8.26         |
|                                                                                                                           | } 19.82      |
| + $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{2}$ (drittes Aequivalent) . . .                                                             | — 0.17       |
| $\text{BoO}_3$ (obige Flüssigkeit) + $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{2}$ (1 Aeq. in 4 l) . . .                                | 11.18        |
| $\text{BoO}_3 \cdot \frac{\text{Na}_2\text{O}}{2}$ (1 Aeq. in 4 l) + 1 Vol. Wasser . . .                                  | — 0.56       |
| „ + 5 Vol. Wasser . . .                                                                                                   | — 0.78       |
| Dinatronborat (obige Flüssigkeit) + 5 Vol. Wasser . . .                                                                   | — 1.45       |
| Trinatronborat „ „ + 5 Vol. Wasser . . .                                                                                  | — 1.66.      |

Es zeigt sich also eine fortschreitende Zersetzung des Ammoniumborats durch Wasser, welche tiefer und rascher geht als diejenige des Natriumborats.

*Kohlensäure* (2).

$$\left(\frac{\text{CO}_2}{2} + \text{Aq}\right) + (\text{NH}_3 + \text{Aq}) . . . 5.85.$$

Dieser Werth bezieht sich auf eine Lösung von 1.250 g Kohlensäure im Liter oder auf 1 Aeq. gebildetes Salz in 20 l.

Ferner gab die Lösung des Ammoniumdicarbonats in 50 Thl. Wasser — 6.28 cal für 1 Aeq. Eine Lösung von 79.0 g in 2 l gab bei der Verdünnung mit dem 9-fachen Wasservolum — 0.60 cal für 1 Aeq. Die Zersetzung dieses Salzes (1 Aeq. in 20 l) durch Salzsäure liefert 3.32 cal.



Diese Werthe stimmen mit dem oben gefundenen 9.73. Thermochemische Untersuchungen über die Ammoniaksalze.

Gelöste Kohlensäure entwickelte keine merkliche Wärme bei der Einwirkung auf Lösungen von Ammoniumdicarbonat. Dagegen nimmt bei Gegenwart von Wasser die Einwirkung des Ammoniaks auf Kohlensäure mit dessen Menge zu wie bei Borsäure und Phenylsäure. Die (1) Wärmeentbindung bei der Einwirkung von 1 Aeq. Kohlensäure auf wechselnde Ammoniakmengen schwankte von 5.3 bis 7.4 cal, dabei zeigte sie mit steigender Concentration eine Zunahme.

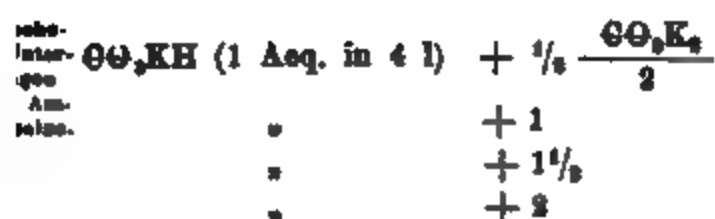
Die (2) *neutralen Carbonate von Kalium und von Natrium* können unter einander oder mit anderen neutralen und beständigen Alkalisalzen gemischt werden ohne bemerkenswerthe Wärmewirkung. Die *Dicarbonat von Kalium und von Natrium* zeigen das gleiche Verhalten und es können ihre Lösungen selbst mit neutralen Carbonaten ohne bemerkenswerthe Temperaturänderung gemischt werden. Mit dem *Ammoniumdicarbonat* verhält es sich eben so. Wenig zersetzbar durch Wasser wird es nicht mehr angegriffen durch neutrale beständige Salze, wie Kaliumnitrat, Natriumsulfat, Chlornatrium (vgl. S. 92), Chlorammonium; auch auf das ihm entsprechende Kaliumsalz, auf das Kaliumdicarbonat wirkt es nicht.

Anders verhält sich das *neutrale Ammoniumcarbonat* :

|                                  |                 |   |                |                                  |                 |   |         |
|----------------------------------|-----------------|---|----------------|----------------------------------|-----------------|---|---------|
| $\frac{6\Theta_2\text{Am}_2}{2}$ | (1 Aeq. in 4 l) | + | $\frac{1}{2}$  | $\frac{6\Theta_2\text{K}_2}{2}$  | (1 Aeq. in 2 l) | . | — 0.86  |
| "                                |                 | + | 1              | "                                | "               | . | — 1.29  |
| "                                |                 | + | $1\frac{1}{2}$ | "                                | "               | . | — 1.54  |
| "                                |                 | + | 2              | "                                | "               | . | — 1.66  |
| $6\Theta_2\text{KH}$             | "               | + | $\frac{1}{2}$  | $\frac{6\Theta_2\text{Am}_2}{2}$ | "               | . | + 0.56  |
| "                                |                 | + | 1              | "                                | "               | . | + 0.80  |
| "                                |                 | + | $1\frac{1}{2}$ | "                                | "               | . | + 0.98  |
| "                                |                 | + | 2              | "                                | "               | . | + 1.06. |

Umgekehrt wird *Ammoniumdicarbonat* durch Kalium- und Natriumcarbonat unter Wärmebindung zersetzt :





Das Ammoniumdicarbonat wi-  
trale Ammoniumcarbonat angegriff



welches Ergebniss nicht zu erkläre  
Carbonate wirklich unverändert ne

Endlich wird *Kaliumcarbonat*  
nicht angegriffen, während die Lö-  
*moniumcarbonat* in fortschreitender  
Zusatz von Ammoniak Wärme en

Nach den vorausgegangenen  
Berthelot die schwachen Sä-  
eine unvollständige Verbindung,  
Base eines Salzes zwischen der /  
Die seither vagen Begriffe von sel  
Säuren und Basen können nun  
werden. Eine *starke Säure* und  
durch ihre Vereinigung neutrale /  
durch Wasser nicht merklich ze  
Ueberschuß der Base nicht modif  
hören die Sulfate, Chloride, Nitr  
Natriums. Dagegen bildet eine /  
starken Basen oder wenigstens  
insbesondere mit Ammoniak neutr  
Wasser theilweise zersetzt werd  
Anderem in der Energie schwac  
Abstufungen, welche sich durch  
bei Einwirkung des Wassers auf  
fortschreitenden Einwirkung mehre  
niak erkennen lassen. Diese V  
Energie treten noch in schlagend  
nachfolgenden doppelten Zersetzun

### 3. Theil : Reciproke Einwirkung der Ammoniaksalze und der Alkalisalze (1).

Thermische Untersuchungen über die Ammoniaksalze.

1) Die beiden Salze sind durch starke Säuren gebildet.

(1 Aeq. eines jeden Salzes ist vorher derart gelöst, daß das Flüssigkeitsvolum 2 l beträgt) :

$$\begin{aligned} &\left\{ \begin{array}{l} \frac{\text{SO}_4\text{Am}_2}{2} + \text{NO}_3\text{K} \quad . . . . . - 0.10 \\ \frac{\text{SO}_4\text{K}_2}{2} + \text{NO}_3\text{Am} \quad . . . . . + 0.04 \end{array} \right. \\ &\left\{ \begin{array}{l} \frac{\text{SO}_4\text{Am}_2}{2} + \text{KCl} \quad . . . . . 0.00 \\ \frac{\text{SO}_4\text{K}_2}{2} + \text{AmCl} \quad . . . . . - 0.02 \end{array} \right. \\ &\left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_3\text{Am} + \text{KCl} \quad . . . . . + 0.11 \\ \text{NO}_3\text{K} + \text{AmCl} \quad . . . . . - 0.11 \end{array} \right. \\ &\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5\text{AmO}_2 + \text{NaCl} \quad . . . . . + 0.12 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{NaO}_2 + \text{AmCl} \quad . . . . . - 0.02. \end{array} \right. \end{aligned}$$

Zum Vergleich mögen die Wärmeerscheinungen beim Verdünnen derselben Salzlösungen mit dem gleichen Wasservolum bei der nämlichen Temperatur dienen :

$$\begin{array}{llll} \frac{\text{SO}_4\text{K}_2}{2} + \text{Aq} & - 0.07 & \frac{\text{SO}_4\text{Na}_2}{2} + \text{Aq} & - 0.07 & \frac{\text{SO}_4\text{Am}_2}{2} + \text{Aq} & + 0.02 \\ \text{KCl} + \text{Aq} & + 0.09 & \text{NaCl} + \text{Aq} & - 0.02 & \text{AmCl} + \text{Aq} & + 0.01 \\ \text{NO}_3\text{K} + \text{Aq} & - 0.16 & \text{NO}_3\text{Na} + \text{Aq} & - 0.11 & \text{NO}_3\text{Am} + \text{Aq} & - 0.10 \end{array}$$

Demnach ist die Mischung zweier neutraler beständiger Salze stets mit einer schwachen Wärmewirkung verknüpft, welche aber nicht die Summe der Einwirkungen von Wasser auf die beiden getrennten Lösungen ist. Daher findet nach Berthelot die von Hefs (2) aufgestellte *Thermoneutralität der Salze* nicht strenge statt. Der wahre Satz bei der reciproken Einwirkung gelöster Salze sei der von ihm (3) entwickelte :

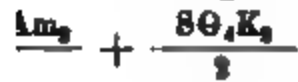
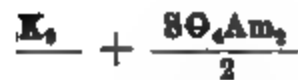
$$K_1 - K = (N - N_1) - (N' - N_1').$$

2) Ein Salz ist durch eine starke, das andere durch eine schwache Säure gebildet :

(1) Compt. rend. 73, 1050. — (2) Ann. chim. phys. 1842, [3] 4, 372. — (3) Vgl. diesen Jahresbericht S. 90.

allgemeine und physikalische

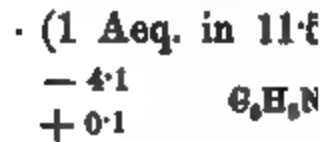
Carbonate.



werden die besten  
Wasser nahezu  
von Kalium und  
andigeren Nitraten

Natrium und  
ammoniumcarbonate.  
stellbar bei Gegen  
legt die beobachtete  
r einer merklichen

Carbonate von Kalium  
in als in Wasser  
wirkungen bei i  
se, da durch die  
Wärmebindung zu



und das Natrium  
Natriumsalze vollstän  
in Chlornatrium  
wirklich 1.54 — 5.

Aeq. in 4 l) :

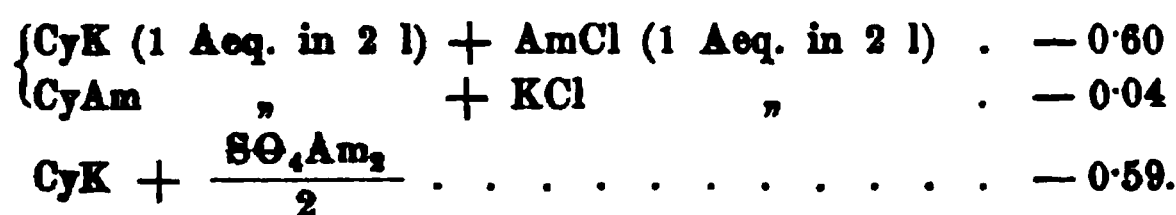


Es bildet sich vorwiegend Ammoniumborat. Indessen scheinen auch Natriumborat und Ammoniumborat auf einander einzuwirken :

Thermochemische Untersuchungen über die Ammonialsalze.

$\text{Bo}\Theta, \frac{\text{Na}_2\Theta}{2} + \text{Bo}\Theta, \frac{\text{Am}_2\Theta}{2} \dots - 0.2$ , während beim Verdünnen mit einem gleichen Volum Wasser das Natriumborat für sich  $- 0.56$ , das Ammoniumborat  $- 1.00$  cal giebt.

e. *Cyanide*.



Die gänzliche Umsetzung des Kaliumcyanids in Ammoniumcyanid und Kaliumchlorid (oder -Sulfat) würde geben  $1.14 - (2.94 - 1.30) = - 0.50$  (vgl. S. 78), wozu man wegen der Verdünnung ungefähr  $- 0.10$  fügen muß und dann nahezu die oben gefundene Zahl  $- 0.60$  erhält.

Nach den Versuchen von Thomsen, welche Berthelot bestätigt fand, werden die *Sulfide* von Kalium, von Natrium und eben so von Ammonium durch Wasser vollständig zersetzt in Sulfhydrate und freie Alkalien. Aber die *Sulfhydrate* sind bei Gegenwart von Wasser beständig, wenn nicht durchaus, so doch in derselben Weise wie die Dicarbonate :

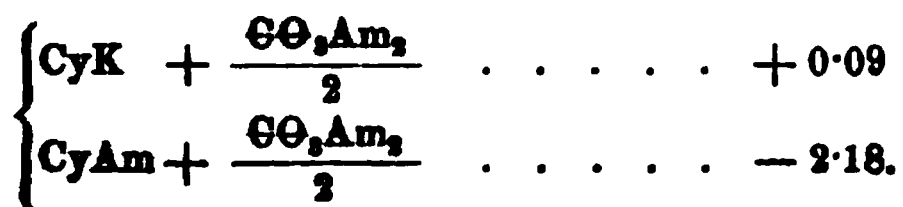


Diese Wärmemenge entspricht der Einwirkung von 1 Aeq. freiem Natron auf Chlorammonium, welche Körper bei dem Versuch ins Spiel kommen :



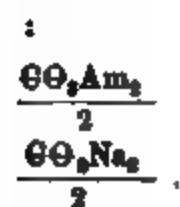
3. Die beiden Salze sind durch schwache Säuren gebildet.

a. *Carbonate und Cyanide* (jede Lösung enthält  $\frac{1}{4}$  Aeq. im Liter) :

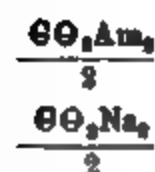


ad physika

eiten Fal  
onat und  
; dagege  
dung mit  
s Dicarb  
s Base tl



setzung  
ction; da  
let sich



.ll fast  
sten zum  
ls diejeni  
ts (— 0



eschließl  
letztere  
ersetzbar  
setzung e  
g des A  
de Wärm  
es letzte



Es ist dies genau die Verdünnungswärme des Natriumborats mit reinem Wasser. Es findet also keine bemerkenswerthe Umsetzung statt.

Nach den vorstehenden Untersuchungen über die doppelten Zersetzungen gelöster Salze bildet sich die unter den Versuchsbedingungen beständigste Verbindung vorwiegend und oft ausschließlich.

J. Thomsen (1) hat Seinen seitherigen (2) thermochemischen Untersuchungen über das Verhalten einiger und dreifsig Säuren gegen Natron eine ähnliche Untersuchung folgen lassen über das thermische Verhalten einer fast eben so großen Anzahl Basen anorganischer und organischer Natur bei der Neutralisation mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure als Typen der Säuren. Gleichzeitig hat Derselbe für eine geringere Anzahl Basen das Neutralisationsverhalten auch gegen andere Säuren und ferner die einfache und doppelte Zersetzung der Salze in einigen Hauptzügen behandelt. — Die Untersuchungsmethode und der verwendete Apparat (3) sind dieselben wie für die früheren Untersuchungen. Die Wärmeeinheit entspricht der Erwärmung der Gewichtseinheit Wasser um 1° bei etwa 18°. Ueber den *Grad der Genauigkeit* Seiner Versuche ist Thomsen ganz sicher. Alle fünfzifferigen Zahlen sind wenigstens bis auf ein Proc. genau; bei den vierzifferigen Zahlen erstreckt sich die Ungenauigkeit nicht über die beiden letzten Ziffern hinaus. In vielen Fällen ist aber die Genauigkeit bedeutend grösser, wie die Uebereinstimmung zwischen nach ganz verschiedener Methode bestimmten Zahlen zeigt. Die Concentration der Lösungen ist in der Regel so, daß für das Molekül der Salze, die ein zweiatomiges Metall enthalten, die Wassermenge 800

Thermochemische Untersuchung der Neutralisation der Basen.

(1) Pogg. Ann. 143, 354 bis 396, 497 bis 534; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 586 bis 590, 808 bis 814; Bull. soc. chim. [2] 18, 63. — (2) Jahresber. f. 1869, 106; f. 1870, 115. — (3) Jahresber. f. 1869, 106.



suchungen über die in Wasser löslichen Basen führen zu folgenden allgemeineren Ergebnissen: 1) Mit Ausnahme des Ammoniaks besitzen alle hierher gehörigen Basen, *Lithion*, *Natron*, *Kali* (Rubidium- und Cäsiumoxyd), *Thalliumoxyd*, *Baryt*, *Strontian* und *Kalk* annähernd dieselbe Neutralisationswärme mit derselben Säure, wenn nicht besondere Fälle eintreten, wie z. B.  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{TlCl}$ ; 2) die Neutralisationswärme kann je nach der Natur der Säure sehr verschiedene Werthe erhalten; 3) das *Ammoniak* zeigt durchgehends eine bedeutend kleinere Neutralisationswärme als die übrigen löslichen Basen und gehört einer anderen Gruppe an; 4) der ersten Gruppe von Basen reiht sich noch die *Magnesia* mit gleicher Neutralisationswärme an, so daß sie sämtliche Alkalien und alkalische Erden umfaßt.

Thermochemische Untersuchung der Neutralisation der Basen.

Im zweiten Abschnitt sind die Untersuchungen über die Basen der Magnesiareihe mitgetheilt, nämlich über *Magnesia*, *Manganoxydul*, *Nickeloxyd*, *Kobaltoxyd*, *Eisenoxydul*, *Cadmiumoxyd*, *Zinkoxyd* und *Kupferoxyd*. Verschiedene Salze dieser Basen wurden durch eine lösliche Base zersetzt. Für die Zersetzung der schwefels. Salze erschien Barythydrat am geeignetsten. Die Neutralisationswärme mit Chlorwasserstoffsäure wurde durch Zersetzung der schwefels. Salze mittels Chlorbaryum bestimmt; diejenige mit Salpetersäure durch Zersetzung der schwefels. Salze mittels Baryumnitrat; diejenige mit Essigsäure nach entsprechenden Verfahren. Es geht daraus hervor, daß die Neutralisationserscheinungen dieser Basen sehr einfacher Natur sind: zwar geben die verschiedenen Basen bei der Neutralisation mit derselben Säure eine ungleich große Wärmeentwicklung; aber die Differenzen der Wärmeentwicklung bei der Neutralisation mit verschiedenen Säuren, deren Salze in Wasser löslich sind, sind für alle Glieder der Reihe dieselben. Ferner ist der Unterschied von der Neutralisationswärme mit Schwefelsäure gleich groß für Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Unterschwefelsäure



nd Aetherschwefelsäure, für  
 ume im Mittel um 3563 cal ge  
 hwefelsäure mit einer Abwe  
 r Neutralisationswärme; für  
 fferenz zu 2890 cal gefunden.

Der vierte Abschnitt handelt  
*romoxyd* und *Eisenoxyd*. So  
 ills durch Kalihydrat theils du  
 senchlorid durch Natronhydrat.  
 r schwefels. Salze von Thone  
 yd wurde durch Zersetzung  
 ttels Kali und Baryt bestimmt.  
 r 4 Basen mit Chlorwasserst  
 zung der schwefels. Salze od  
 mittelt und für das Eisenox  
 ionswärme mit Salpetersäure,  
 rch Zersetzung des schwefel  
 rytsalze der entsprechenden  
 r Beryllerde, Thonerde und  
 ringere Differenz zwischen de  
 hwefelsäure und der Chlorwass  
 t besprochenen Oxyden; für  
 utralisationswärme mit Schwe  
 ffsäure gleich groß.

Im vierten Abschnitt ist d  
 lisationswärme von *Bleioxyd*,  
 d *Goldoxyd* in ähnlicher W  
 yde durchgeführt. Das Gol  
 gen Chlorwasserstoffsäure wie  
 $\text{Th}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Be}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , inde  
 r Säuremenge nahe proportio  
 später, steigt bis 6 Mol. HC

Der fünfte Abschnitt enthä  
 f dem Gebiete der einfachen  
 rsuche über Neutralisations  
*tramethylammoniumhydrat* un

Aethylamin enthielt etwas secundäres und tertiäres Amin. Es zeigt sich, daß, während die Neutralisationswärme des Aethylamins gleich der des Ammoniaks ist, diejenige des Tetramethylammoniums gleich derjenigen der Alkalien wird. Diefß deutet darauf hin, daß die Constitution der wässerigen Lösungen des Ammoniaks und der Ammoniakbasen von derjenigen der Ammoniumbasen und der Alkalien ganz verschieden sein muß. Das Triäthylstibinoxid zeigt beim Vermischen seiner Lösung mit Schwefelsäure eine kaum 10 Proc. der Neutralisationswärme der übrigen Basen betragende Wärmeentbindung.

Thermochemische Untersuchung der Neutralisation der Basen.

Thomsen giebt in dem sechsten Abschnitt eine Zusammenstellung der Resultate, zunächst von 126 direct aus den Versuchen gewonnenen Werthen. Aus diesen calorimetrischen Bestimmungen in Verbindung mit einigen in früheren Arbeiten mitgetheilten ließ sich dann die Neutralisationswärme der Basen in den verschiedenen Salzen ableiten. In den folgenden Tafeln sind diese Größen zusammengestellt und einige nichtbestimmte Glieder der verschiedenen Reihen in Analogie mit den bestimmten Gliedern abgeleitet und durch einen Stern unterschieden worden. Ferner sind aus früheren Mittheilungen die Neutralisationswärmen der Natronsalze hier nicht näher untersuchter Säuren herausgeholt. Die Neutralisationswärme ist in allen Fällen auf 1 Mol. Schwefelsäure oder deren Aequivalent an anderen Säuren berechnet, so daß 1 Mol. der zweibasischen aber 2 Mol. der einbasischen Säuren auftreten, zur Erleichterung des Vergleichs der Resultate. — Um durch Abkürzung der Reactionsformeln größere Uebersichtlichkeit zu erreichen, ist jede Partikel Hydroxyl  $\Theta H$  durch einen horizontalen Strich über der Formel des Radicals angegeben:  $K\Theta H = \bar{K}$ ;  $Ba\Theta_2H_2 = \bar{Ba}$ ;  $Fe\Theta_3H_3 = \bar{Fe}$ ;  $N\Theta_5H_5 = \bar{N\Theta_5}$ ;  $S\Theta_4H_4 = \bar{S\Theta_4}$  u. s. w.; anstatt  $K\Theta HAq$ ,  $N\Theta_5HAq$  wird geschrieben  $(\bar{K}Aq, \bar{N\Theta_5}Aq)$  u. s. f.

T a f e l I.

| Säure<br>(Aq) | Chlorwasser-<br>stoffsäure<br>(R, 2 HClAq) | Salz<br>(R, |
|---------------|--------------------------------------------|-------------|
| 0 cal         | 27700 cal                                  |             |
| 0             | 27490                                      |             |
| 0             | 27500                                      |             |
| 0             | 44340*)                                    |             |
| 0             | —                                          |             |
| 0*)           | 27780                                      |             |
| 0             | 27680                                      |             |
| 0             | 27900                                      |             |
| 0             | 27690                                      |             |
| 0             | 24540                                      |             |
| 0             | 25040                                      |             |
| 0             | 22950                                      |             |
| 0             | 22580                                      |             |
| 0             | 21140                                      |             |
| 0             | 21390                                      |             |
| 0             | 20290                                      |             |
| 0             | 19880                                      |             |
| 0             | 14910                                      |             |
| 0*)           | 14360*)                                    |             |
| 0             | 15270                                      |             |
|               | 19420                                      |             |
| 0*)           | 16790*)                                    |             |
| 0             | 42380*)                                    |             |
| 0             | 18640                                      |             |
| 0             | 18640                                      |             |
| 0             | 18730                                      |             |
|               | 11110                                      |             |
| 0             | 11150                                      |             |

arke \*) bezeichneten Fällen ist  
ist sich deshalb der Neutralität

T a f e l II. (R, QAq)

| R                     | Q                       |                              |            |                                |                                    |
|-----------------------|-------------------------|------------------------------|------------|--------------------------------|------------------------------------|
|                       | Unter-<br>schwefelsäure | Aether-<br>schwefelsäure     | Chlorsäure | Unter-<br>phosphorige<br>Säure | Schwefel-<br>wasserstoff-<br>säure |
|                       | $H_2S_2O_6$             | $2 \cdot H_2O \cdot H_2SO_4$ | $2 HClO_2$ | $2 (H \cdot PH_2O_2)$          | $2 (H \cdot SH)$                   |
| $2 \overline{NaAq}$   | 27070 cal               | 26980 cal                    | 27520 cal  | 30320 cal                      | 15480 cal                          |
| $2 \overline{NH_4Aq}$ | —                       | —                            | —          | —                              | 12890                              |
| $\overline{BaAq}$     | 27760                   | 27560                        | 28050      | 30920                          | 15750                              |
| $\overline{Mg}$       | 27540                   | —                            | —          | —                              | —                                  |
| $\overline{Co}$       | —                       | 21120                        | —          | —                              | —                                  |
| $\overline{Cd}$       | 20860                   | —                            | —          | —                              | —                                  |
| $\overline{Cu}$       | —                       | 14840                        | 15550      | —                              | —                                  |
| $\overline{Fe}$       | —                       | —                            | 10700      | —                              | —                                  |

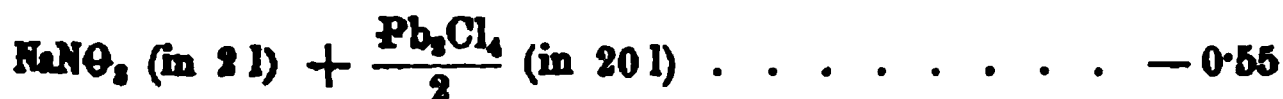
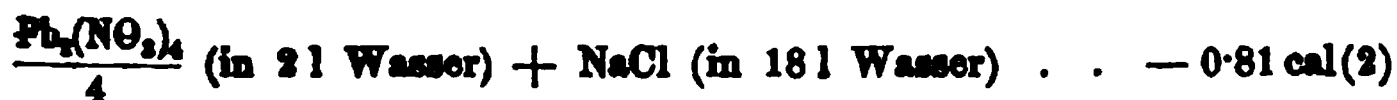


Berthelot (1) hat die Wärmeerscheinungen bei der Bildung von Niederschlägen untersucht, welche im Allgemeinen mit einer Wärmeentbindung verknüpft ist, wie die Fällung des Chlor-, Brom- oder Jodsilbers und andere angeführte Beispiele zeigen. Aber die Bildung von Niederschlägen ist ein verwickelterer Vorgang als ein einfaches Festwerden, welches für sich immer Wärme entbindet. Es gehen dabei noch andere Wirkungen vor sich, wie Entwässerung von Verbindungen, Krystallisation, Aggregationsänderung und selbst Trennung zwischen Säure und Base der Salze.

Wärmeerscheinungen bei der Bildung von Niederschlägen.

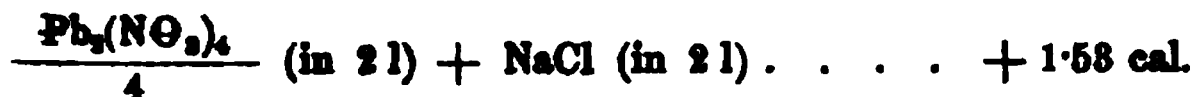
#### 1. Bildung einer festen Verbindung.

Beim Mischen nachstehend bezeichneter Lösungen hat Berthelot die beigefügten Wärmeentwicklungen beobachtet :



Es entsteht bei Ausführung dieser Mischungen kein Niederschlag und die Wärmewirkungen entsprechen nahezu den Verdünnungswärmen der Bleiacetatlösung ( $-0.78$ ) und der Natriumchloridlösung ( $-0.50$ ) für sich.

Wendet man dagegen concentrirtere Lösungen an, so entsteht ein Niederschlag unter Wärmeentbindung :



Trägt man der Löslichkeit des Bleichlorids Rechnung, so findet man die Wärmeentwicklung für eine durch



$+ 2.0 \text{ cal.}$

(1) Compt. rend. 33, 1105, 1162, 1215. — (2) Die hier zu Grunde liegende Wärmeinheit ist 1000 mal so groß als die gewöhnliche; vgl. diesen Jahresbericht S. 87.



$\frac{\text{ZnSO}_4}{2}$  (1 Aeq. in 2 l) gegossen in  $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2}$  (1 Aeq. in 2 l) . — 2·89. Wärmeerscheinungen bei der Bildung von Niederschlägen.

Erste unmittelbare Reaction : — 2·15; zweite Reaction, 10 Minuten : — 0·24.

$\frac{\text{ZnSO}_4}{2}$  (1 Aeq. in 2 l) gegossen in  $\frac{\text{K}_2\text{CO}_3}{2}$  (1 Aeq. in 2 l) . — 2·19.

Erste unmittelbare Reaction (Niederschlag) : — 1·95; zweite Reaction, langsamer : — 0·24.

Die Verdünnung vergrößert besonders die zweite Reaction :

$\frac{\text{ZnSO}_4}{2}$  (1 Aeq. in 2 l) gegossen in  $\frac{\text{K}_2\text{CO}_3}{2}$  (1 Aeq. in 6 l) . — 2·77.

Erste unmittelbare Reaction : — 2·11; zweite Reaction : — 0·66.

Diese Wärmeerscheinungen entsprechen der Bildung eines basischen Hydrocarbonats, vermischt mit Doppelsalzen von wechselnder Zusammensetzung. Da sich in keinem Falle Gas entwickelt, so enthält die Flüssigkeit ein saures Salz.

Das neutrale Zinkcarbonat erhält man mittels der Dicarbonate der Alkalien :

$\frac{\text{ZnSO}_4}{2}$  (1 Aeq. in 4 l) gegossen in  $\text{NaHCO}_3$  (1 Aeq. in 4 l) .. — 0·96.

Erste unmittelbare Wirkung mit Bildung eines amorphen Niederschlags : — 0·50; der Niederschlag vermehrt sich während einiger Minuten : — 0·46; dann beginnt eine dritte Wirkung mit schwacher Gasentwicklung und Wärmebindung.

$\text{ZnSO}_4$  (1 Aeq. in 4 l) gegossen in  $\text{KHCO}_3$  (1 Aeq. in 4 l) . . — 0·78.

Erste unmittelbare Wirkung : — 0·36; zweite Wirkung : — 0·42, vor jedem Aufbrausen.

Berthelot deutet diese Wärmeerscheinungen folgendermaßen. Es bildet sich Zinkdicarbonat, welches sich sofort theilweise zersetzt in neutrales Carbonat, das sich mit einem Doppelsalz vermengt niederschlägt, und in gelöst bleibende Kohlensäure, wodurch eine erste Wärmebindung entsteht. In dem Maße als der Niederschlag sich rasch absetzt wird das Gleichgewicht in der Flüssigkeit gestört und nach einigen Minuten eine durch das Unterbleiben der Kohlensäureentwicklung bezeichnete Grenze erreicht, welche nahezu zwei Dritteln einer ganzen Reaction entspricht.



n ihr ab vollzieht sich langsam  
 beobachtete Wärmebindung (—  
 atralem Natriumcarbonat (—  
 zung des Zinkdicarbonats in  
 hlenensäure darstellt. — Aehr  
 rthelot angestellt über die  
 pfer und von *Eisensesquioxyd*  
 a *Thonerde* aus Aluminiumsulf  
 a *Chromoxyd* aus Chromalaun

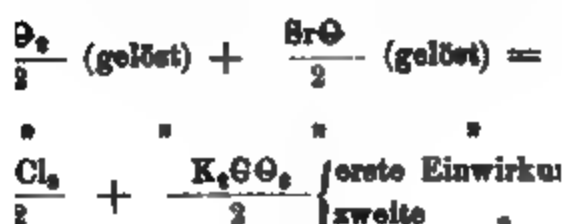
#### 4. Aenderung des Agg

Durch Vermischen der nach  
 1 bei der Bildung der entsteh  
 id der nachherigen Krystalli  
 riebenen Wärmeentwicklunge

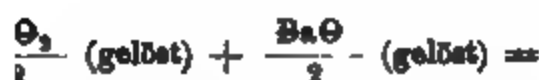


die Bildung eines amorphen Nieder  
 durch Krystallisation desselben .

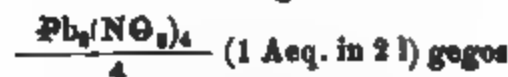
Danach folgert Berthelot



Danach folgert Berthelot



directer Versuch ergab . . . .



nach 10 bis 12 Secunden . . .

nach 1·5 Minuten, im Ganzen . .

nach 5 Minuten mit Krystallisation

Die weiteren Beobachtungen von Berthelot erstrecken sich noch auf die Bildung von *Silbercarbonat* und von *oxalsäuren Salzen*.

Berthelot (1) kommt durch Betrachtungen über die Aenderungen des Drucks und Volums bei chemischer Verbindung zu dem Schluss, daß die Wärmeentwicklung bei jeder directen, in sehr kurzer Zeit sich vollziehenden Reaction zwischen gasförmigen Körpern mit gasförmigen Umsetzungsproducten, wenn sie ausschließlich und ohne Verlust zur Erwärmung der Umsetzungsproducte dient, stets eine Zunahme des Drucks zur Folge hat, wenn man bei constantem Volum arbeitet, oder, was dasselbe ist, eine Zunahme des Volums, wenn man bei constantem Druck arbeitet. Dieser Satz ergebe sich nicht a priori, sondern aus der Gesammtheit der bis jetzt bekannten Thatsachen. Eine regelmäßige einfache Beziehung der Gasvolumen vor und nach der Umsetzung, wie sich eine solche durch Vergleichung bei derselben Temperatur und demselben Druck ergibt, lasse sich unter den angegebenen Umständen nicht erkennen.

Wärmeentwicklung und Aenderung von Druck und Volum bei chemischer Verbindung.

F. W. Krecke (2) hat die Dissociation wässriger Lösungen von Eisenchlorid (3) untersucht. Durch Erwärmen wurden alle Lösungen von Eisenchlorid, die stärkeren bei höherer, die schwächeren bei niedriger Temperatur zersetzt. Lösungen, welche mehr als 4 Proc. Eisenchlorid enthalten, können ohne Zersetzung die Temperatur von 100° ertragen; werden sie aber in verschlossenen Glasröhren einer höheren Temperatur ausgesetzt, so tritt bei allen mehr oder weniger vollkommene Zersetzung ein. Eine 32-procentige Lösung wird bei ungefähr 140° theilweise zersetzt unter Abscheidung von dunkelbraunem Eisenoxyd, welches mehr oder

Dissociation wässriger Eisenchloridlösungen.

(1) Ann. chim. phys. [4] 33, 184; Phil. Mag. [4] 43, 152; Lond. R. Soc. Proc. 19, 445. — (2) J. pr. Chem. [2] 3, 286 bis 306; im Ann. Chem. Centr. 1871, 473. — (3) Vgl. Debray, Jahresber. f. 1869, 264.

Dissociation  
wässriger  
Eisenchlorid-  
lösungen.

weniger Wasser enthält, je nachdem oder kürzere Zeit gedauert hat. Eine scheidet bei  $120^{\circ}$ , eine 8-procentige 1 Oxychlorid von schwankender Zusam der Dauer der Erhitzung, welches Eisenoxyd übergeht. Eine 4-procen beim Erwärmen immer dunkler, bis trüben anfängt und ein bläsgelbes 1 Bei dieser Zersetzung werden Spur Ebenfalls wird eine Lösung von 2 dunkler gefärbt und fängt an bei  $87^{\circ}$  den. Werden zu der Lösung einige natrium gesetzt, so tritt bei  $86.3^{\circ}$  A hydroxyd ein. Dies ist ein Beweis, scheidung von Oxychlorid colloïdales ham (1) gebildet hat. Eine Lösung beim Erhitzen bis  $130^{\circ}$  einen schön schlag ab, welcher aus einem Gemei Eisenhydroxyd und weniger Wasser riger löslichem Eisenoxyd von P 6 a besteht. Aus diesen und anderen Krocke mit Lösungen bis zu  $\frac{1}{16}$  P angestellt hat, geht hervor, daß Lös rid in Wasser von verschiedener C Dissociation verschiedene Perioden d ist bei allen mehr oder weniger v in lösliches Eisenoxyd von G r a h a 
$$\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{HCl}.$$
 zeichnet durch das Dunkelwerden de dung von Eisenhydroxyd unter dem natrium und anderen neutralen Sal kommt bei allen Lösungen vor; in bis 4 Proc. erfolgt bei der Abkühlun

(1) Jahresber. f. 1861, 75. — (2) Jahres

von Eisenoxyd und Salzsäure, wenn die Erhitzung nicht zu stark gewesen ist und nicht zu lange gedauert hat, und die ursprüngliche Farbe der Lösung tritt wieder hervor. Bei weniger concentrirten Lösungen von 4 bis 1 Proc. brauchen Base und Säure einige Zeit bevor sie sich wieder vereinigen und die ursprüngliche Farbe der Lösung zeigt sich nicht so bald. Bei Lösungen von weniger als 1 Proc. Gehalt bleiben Base und Säure nach dem Abkühlen fortwährend geschieden. Erst nach dem Zusatze einer beträchtlichen Menge Salzsäure bildet sich wieder Eisenchlorid und verschwindet die dunkle Farbe der Lösung. Die Temperatur, wobei sich das lösliche Eisenoxyd bildet, ist sehr verschieden. Bei stärkeren Lösungen von 32 bis 8 Proc. liegt sie über der Siedewärme, während bei sehr schwachen Lösungen von  $\frac{1}{8}$  und  $\frac{1}{16}$  Proc. die gewöhnliche Lufttemperatur dazu ausreicht. Folgende Tabelle enthält eine Uebersicht der Veränderungen, welche Lösungen von Eisenchlorid beim Erhitzen erleiden, mit Angabe der Temperatur, wobei diese stattfinden :

| Concentration in Proc. | Bildung von $\text{Fe}_2\text{O}_3$ von Graham | Abscheidung von $\text{Fe}_2\text{O}_3$ von Péan          | Bildung von Oxychlorid | Bildung von compactem $\text{Fe}_2\text{O}_3$ |
|------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------------|
| 32                     | 100-130°                                       | Geht bei Abkühlung wieder in $\text{Fe}_2\text{O}_3$ über | Ueber 100°             | 140°                                          |
| 16                     | 100-120°                                       |                                                           | "                      | 120°                                          |
| 8                      | 100-110°                                       |                                                           | "                      | 110°                                          |
| 4                      | 90-100°                                        |                                                           | 90°                    | ?                                             |
| 2                      | 87°                                            |                                                           | 87°                    | ?                                             |
| 1                      | 88°                                            | Bleibt bei Abkühlung dissociirt                           | 100-130°               |                                               |
| $\frac{1}{2}$          | 75°                                            |                                                           | 100-130°               |                                               |
| $\frac{1}{4}$          | 64°                                            |                                                           | "                      |                                               |
| $\frac{1}{8}$          | 54°                                            |                                                           | "                      |                                               |
| $\frac{1}{16}$         | 36°                                            |                                                           | "                      |                                               |

Durch die erwähnten und weitere quantitative Versuche konnte K r e c k e den Einfluss der Concentration der Lösung, der Temperatur und der Erwärmungszeit in folgenden allgemeinen Sätzen zusammenfassen : 1) Vermehrte Concentration erhöht die Zersetzungstemperatur. 2) Die Zer-

Eisenchloridlösungen nimm  
zu ohne damit proportion  
temperatur steigt die Zerset  
mer, um noch ungefähr 1

. Tichborne (1) hat die  
des *Aluminiumoxyds*, *Chro*  
acht und die mit steigender  
hkeit des *Kalkhydrats* best  
Kalk und Wasser zugeschr  
wirken von Wasser auf ü  
in verschiedenen nachverze  
Th. Wasser folgende Me

|                |                  |
|----------------|------------------|
| 178°           | 100°             |
| $\frac{1}{41}$ | $\frac{1}{1840}$ |

rne beschreibt die einzelne  
ngen von *Eisenchlorid*, *sch*  
*ls. Chromoxyd*, *Chromalaun*  
*Eisenalaun*, *Ammoniak-*  
*lorid* angestellt hat (theilw  
bei 177°). Alle die genau  
Erwärmen ihrer Lösungen  
leichtesten werden die Eise  
Ihre (2) Lösungen werden  
ünnteren fällt noch unterh  
Niederschlag, während bei  
ick, oder auch schon in ge  
gewöhnlichen Umständen,  
werden kann. Die Chro  
ähnlicher Weise, nur lieg

punkt höher. Viel höher liegt letzterer noch bei den Aluminiumverbindungen, in deren Lösungen sich beim Sieden unter 11 bis 12 atm Druck, oder wenn sie 50000 bis 60000 Thl. Wasser enthalten schon bei 100° Niederschläge erzeugen.

J. Y. Buchanan (1) hat die Abhängigkeit des Zersetzungsgrades einer auf 100° erhitzten Monochloressigsäurelösung von der Dauer des Erhitzens ermittelt. Die angewandte Lösung hatte die Zusammensetzung  $C_2H_3ClO_2 + 164 H_2O$ . Als Maß der Zersetzung diente die Acidität der Flüssigkeit, welche mittels Natron- oder Barytlösung bestimmt wurde.

Zersetzungs-  
verlauf wä-  
ssriger Chlor-  
essigsäure bei  
100°.

|                                           |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|-------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| Dauer des Erhitzens auf 100° in Stunden : |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|                                           |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| Zersetzte Procente $C_2H_3ClO_2$ :        |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|                                           |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| 11                                        | 14   | 16   | 18   | 21   | 24   | 27   | 30   | 33   |       |
| 23.0                                      | 28.0 | 31.5 | 35.0 | 38.0 | 42.5 | 45.0 | 51.5 | 53.5 |       |
| 37                                        | 43   | 48   | 72   | 96   | 120  | 144  | 192  | 332  | 430   |
| 56.0                                      | 62.5 | 66.0 | 76.5 | 82.0 | 87.5 | 90.5 | 93.0 | 97.0 | 97.5. |

A. Naumann (2) hat die Dissociations- und Rückbildungserscheinungen des, einen starren Körper mit gasförmigen Zersetzungsproducten darstellenden, carbaminsauren Ammoniums  $CH_3N_2O_2$  untersucht und faßt die Hauptergebnisse in nachstehenden Sätzen zusammen :

Dissociations-  
spannungen  
des carbamina-  
sauren Am-  
moniums.

1) Das carbaminsaure Ammonium ist unzersetzt nicht flüchtig, sondern zerfällt bei der Vergasung vollständig in Kohlensäure und Ammoniak. 2) Den Zersetzungsproducten des carbaminsauren Ammoniums kommt eine für jede Temperatur constante, wenn auch in ihrem jedenfalls langsamen Eintritt unter Umständen überaus verzögerte, Dissociationsspannung als Gleichgewichtsspannung zu, bei welcher unter den verschiedensten sonstigen Verhältnissen stets in gleichen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 340; Zeitschr. Chem. 1871, 504; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] 15, 209. — (2) Ann. Chem. Pharm. 1860, 1 bis 29; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 779, 815; im kurz. Ausz. Bull. soc. chim. [2] 13, 215.



bestimmten Temperatur zugehörigen Gleichgewichtsspannung Stunden bis Tage in Anspruch nimmt, je nach dem Verhältniß der von dem festen carbaminsauren Ammonium gebotenen Oberfläche zum Rauminhalt des Vacuums, welches letzteres in fingerdicken und höchstens 1·1 m langen Glasröhren über Quecksilber hergestellt wurde. 5) Die Zeitdauer nicht nur der Dissociation sondern auch der Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums wird bedeutend verkürzt durch Vergrößerung der Oberfläche des überschüssigen carbaminsauren Ammoniums. 6) Die Dissociationsgeschwindigkeiten und Rückbildungsgeschwindigkeiten sind unter sonst gleichen Verhältnissen um so kleiner, je mehr sich die jeweilige Spannung der Gleichgewichtsspannung steigend oder fallend nähert. 7) Die Dissociationsgeschwindigkeiten scheinen unter sonst gleichen Verhältnissen, worunter namentlich auch gleicher Abstand von der Gleichgewichtsspannung mit einbegriffen sein soll, bei höheren Temperaturen größer zu sein als bei niederen; es wäre dies ein auch aus der mechanischen Gastheorie sich ebenfalls leicht folgerndes Ergebnis. 8) Die Erklärung der langen Dissociationszeit und Rückbildungszeit des carbaminsauren Ammoniums dürfte — abgesehen von dem für die Rückbildung erforderlichen gleichzeitigen Zusammentreffen von 2 Molekülen Ammoniak und 1 Molekül Kohlensäure in für die Vereinigung günstigen Bewegungszuständen — theilweise in der nothwendigen Umlagerung elementarer Atome bei der Zersetzung wie Rückbildung zu suchen sein und keineswegs in dem festen Aggregatzustande des carbaminsauren Ammoniums an sich, da die Zeitdauer der Verdampfung und Wiederverdichtung fester Körper eine sehr kurze ist (1).

Zeitdauer der  
Dissociation  
und Rückbil-  
dung des  
carbamins.  
Ammoniums.

G. Lemoine (2) hat einige annähernde Beziehungen entwickelt zwischen der *Zeit*, der *Masse* und dem *Oberflä-*

Einfache  
durch Rück-  
bildung be-  
grenzte che-  
mische Um-  
setzungen.

(1) Vgl. diesen Jahresbericht S. 38. — (2) Compt. rend. 73, 990.





*Wärmewirkungen beim Auflösen von Natriumphosphat bei verschiedenem Gehalt an Krystallwasser und in wasserfreiem Zustand :*

Energiedifferenz des Natriumphosphats bei verschiedenem Gehalte an Krystallwasser.

| Formel und Molekulargewichte der gelösten Substanz         | Angewandte im Verhältniß der Molekulargewichte stehende Mengen | Angewandte Wassermenge, so daß stets dieselbe Lösung von derselben Zusammensetzung sich ergab | Entwickelte Wärmemenge |
|------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| $\text{Na}_2\text{HPO}_4, 12\text{H}_2\text{O}$<br>358.8   | 16.85 g                                                        | 285.00 g                                                                                      | — 1024.98 cal          |
| $\text{Na}_2\text{HPO}_4, 7\text{H}_2\text{O}^*)$<br>268.8 | 12.25                                                          | 289.10                                                                                        | — 516.22               |
| $\text{Na}_2\text{HPO}_4^{**})$<br>142.8                   | 6.51                                                           | 294.84                                                                                        | + 249.88               |

\*) Durch so lange fortgesetztes Erhitzen der ersten Verbindung  $\text{Na}_2\text{HPO}_4, 12\text{H}_2\text{O}$  erhalten, bis Salz von dem entsprechenden Wassergehalt zurückblieb.

\*\*) Durch mehrtägiges Erhitzen des ersten Salzes auf  $100^\circ$  erhalten.

Demgemäß finden folgende Wärmewirkungen statt :

|                                                                                               | Gesamtwärmeentwicklung |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| beim Auflösen von 1 Mol. $\text{Na}_2\text{HPO}_4, 12\text{H}_2\text{O} = 358.8$ Gewichtsthl. | — 22496 cal            |
| „ „ „ „ „ $\text{Na}_2\text{HPO}_4, 7\text{H}_2\text{O} = 268.8$ „                            | — 11328                |
| „ „ „ „ „ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 = 142.8$ „                                                 | + 5481.                |

Hieraus leiten sich folgende weitere Werthe ab für die Wärmewirkungen bei der durch die nachstehenden Gleichungen veranschaulichten Bildung der Verbindungen zwischen Natriumphosphat und Wasser, welche einerseits bezogen sind auf die durch die Umsetzungsgleichungen gegebenen Mengen, andererseits auf die Verbindung mit der Gewichtseinheit Wasser bei den durch die Umsetzungsgleichungen ausgedrückten Vorgängen :

| Chemischer Vorgang                                                                                                   | Wärmeentwicklung<br>bezogen auf die durch<br>die Umsetzungsgleichung<br>gegebenen Mengen | bezogen auf die<br>Verbindung mit<br>der Gewichtseinheit<br>Wasser |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                      | cal                                                                                      | cal                                                                |
| $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{HPO}_4, 12\text{H}_2\text{O}$                     | $22496 + 5481 = 27977$                                                                   | $\frac{27977}{12.18} = 129.3$                                      |
| $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 7\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{HPO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$                       | $22496 + 11328 = 11168$                                                                  | $\frac{11168}{7.18} = 88.6$                                        |
| $\text{Na}_2\text{HPO}_4, 7\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{HPO}_4, 12\text{H}_2\text{O}$ | $11328 + 5481 = 16809$                                                                   | $\frac{16809}{90} = 186.8$                                         |



abgelenkt waren. Außerdem stellte sich für alle durchsichtigen Körper (wie Wasser, Glas, Glimmer, Quarz und Kalkspath) heraus, was schon früher für Wasser von Melloni (1) gefunden war, daß nämlich die ultrarothten Strahlen bei ihrem Durchgang durch durchsichtige Körper einen desto größeren Verlust erleiden, je geringer ihre Brechbarkeit ist. Diesem Gesetz unterliegt auch der absorbirende Theil der atmosphärischen Luft nach allen über die ultrarothten Strahlen des Sonnenspectrums in verschiedenen Stunden des Vormittags angestellten Versuchen.

E. Edlund (2) hat mit bedeutend vervollkommeneten Beobachtungsmethoden Seine vorjährige Arbeit (3) wieder aufgenommen und folgende Sätze als Resultat hingestellt.

Elektrisch-  
chemische  
Untersu-  
chungen.  
Contact-  
erregung.

1) Die elektrische Spannungsreihe der Metalle, wie sie gegründet auf elektroskopische Versuche aufgestellt worden ist, steht in keinem unmittelbaren Zusammenhange mit den *elektromotorischen Kräften beim Contact* der Metalle, weshalb man aus jener Reihe nicht auf die Grösse oder Beschaffenheit dieser Kräfte schliessen kann. 2) Die Ordnung der Metalle in der elektromotorischen und thermoelektrischen Reihe ist vollkommen dieselbe. 3) Die contact-elektromotorische Kraft für die Combinationen des Kupfers mit Eisen, Cadmium, Zink, Silber, Gold, Blei, Zinn, Aluminium, Platin, Palladium und Wismuth nimmt mit der Temperatur zu, wenn die Versuche bei einer Temperatur, die nicht  $+30^{\circ}$  übersteigt, angestellt werden. 4) Die thermoelektrischen Kräfte, welche in verschiedenen Metallcombinationen bei einer gegebenen Temperaturveränderung ent-

(1) Pogg. Ann. 1832. — (2) Pogg. Ann. 148, 404, 534; Instit. 1871, 152; N. Arch. phys. nat. 43, 402. — (3) Jahresber. f. 1870, 140.



hervorgehoben. — In einer weiteren Mittheilung (1) zeigt Derselbe, daß die meisten Schwefelmetalle viel bessere Elektricitätsleiter sind, als man bisher glaubte. Eine ganze Reihe derselben wird namhaft gemacht, welche besser leiten als concentrirte Salpetersäure.

Contacterre-  
gung.

Derselbe Beobachter (2) bildete ein Element aus zwei ganz gleichen Platten von chemisch-reinem Gold oder Platin, von denen die eine in Seewasser, die andere in eine darin eingesetzte, mit Schwefelammonium gefüllte Thonzelle eintauchte. Im Verbindungsdraht beider Platten entsteht ein starker Strom von der letzteren zur ersteren. Gleiches geschieht, wenn beide Räume mit Seewasser oder mit Kali oder Ammoniaklösung gefüllt werden und dann in eine der Abtheilungen Schwefelwasserstoff geleitet wird. Wird eine Abtheilung mit Seewasser, die andere mit Kali oder Ammoniak gefüllt, so entsteht ein sehr schwacher Strom, der vielleicht von Spuren von Schwefel herrührt. In Schwefelalkalien bei sorgfältigem Ausschluss kaustischen Alkali's eingesenkt, geben die bekannteren Metalle sehr kräftige Ströme mit einander. Ihre Spannungsreihe ist darin folgende : Kohle, Eisen, Gold, Platin, Silber, Quecksilber, Blei, Zinn, Kupfer, Zink.

Skey hat das Verhalten der Schwefelmetalle als negativer Pole einer Batterie noch weiter (3) untersucht und gefunden, daß sich an ihnen Schwefelwasserstoffgas entwickelt, die Polplatte selbst entschwefelt wird. Die Schwefelmetalle von Quecksilber, Blei, Silber, Platin und Gold werden theilweise zu reinem Metall reducirt.

Im Jahre 1859 hatte A. Wüllner (4) in einer Untersuchung über die *Elektricitätsentwicklung beim Lösen von Salzen* folgende Resultate gefunden : 1) Beim Lösen von Salzen in Wasser treten in Folge des Lösungsprocesses

(1) Chem. News 33, 181. — (2) Chem. News 33, 221. — (3) Chem. News 33, 291; Am. Chemist 3, 48. — (4) Pegg. Ann. 106, 454.

gemeine und pl

enzen auf.

si Lösung n

lichere Lösu

sauren hinge

• negativ is

en wächst di

er Salze. B

3leekrode

benutzten (2)

brauch der v

i benutzten M

tralen, einfac

ten zur conce

chten Doppel

richtung.

i den Zustan

L. Schönn

ickeln und b

ieder activ zu

r Flüssigkeit

en Metall) zu

unter gleichz

erbei werden

wieder acti

stab gedrückt

tersäure, wen

n Kohle ode

wird oder d

des Zinks

. Wird ein

nden und ge

assiv; die Be

Kohle mit Zink stellt die Activität aber nicht wieder her, weil Kohle und Eisen in zu großer Masse und zu ausgedehnten Berührungsflächen wirkten; also aus demselben Grunde, warum ein starker Eisenstab nicht durch einen dünnen Platindraht passiv gemacht werden kann. — Ueberhaupt ist für die elektrochemischen Wirkungen ein Contact innerhalb der Flüssigkeit nicht unterschieden von einem solchen außerhalb bei gleichzeitigem Eintauchen beider Metalle. Taucht man einen Zinkstab in ein mit sehr verdünnter Salzsäure gefülltes Platinschälchen, so beginnt beim Berühren des Bodens sofort die Wasserstoffentwicklung an der von der Säure benetzten Platinoberfläche. Wird die Säure durch Quecksilberchloridlösung ersetzt, so scheidet sich am Platin Quecksilber aus.

Th. du Moncel (1) hat den *Einfluss der Grösse der Elektrodenplatten* in galvanischen Elementen untersucht und Vorschriften für ihre relativen Grössen bei gegebenen Widerstandsverhältnissen gemacht. Galvanische Ketten.

W. H. Coffin (2) hat eine vergleichende, auf neue Versuche gegründete Zusammenstellung *der elektromotorischen Kraft* und *Constanz von neun verschiedenen Elementen*, wovon einige noch nicht beschrieben sind, gegeben. Die Untersuchung hat namentlich praktische Zwecke im Auge. Die Details der Einrichtung der einzelnen Elemente müssen in der sehr gedrängt geschriebenen Originalmittheilung eingesehen werden.

H. Highton (3) hat einige neue galvanische Elemente zusammengestellt, bei denen Er hauptsächlich darauf ausging, den Wasserstoff und dessen Verbindungsproducte an der negativen Platte zu beseitigen. Dies kann zunächst bei jeder bekannten Batterie geschehen, indem man sie von unten erhitzt, so daß die entwickelten Dampfblasen den

(1) Compt. rend. 73, 436, 906, 1166. — (2) Chem. News 34, 251. — (3) Chem. News 34, 142.





S. P. Sharples (1) hat eine Reihe von Flüssigkeiten zur Galvanische Ketten.  
Zusammenstellung neuer Elemente versucht. Folgende Einrichtung zeigte sich als vollkommen constant während 12 Stunden und gänzlich frei von Säuredämpfen: In einem gewöhnlichen Bunsen'schen Element wurde der äußere Raum um den hohlen Zinkcylinder mit Schwefelsäure von 1.84 spec. Gew., vermischt mit ihrem 9fachen Volum Wasser, gefüllt. (Es wird empfohlen, die so verdünnte Säure erst einige Zeit stehen zu lassen, damit sich alles Blei ausscheide, und dann die klare Flüssigkeit abzugießen.) Zur Füllung des porösen Bechers, in welchem der Kohlenstab steht, wird käufliche Salpetersäure in einem warmen Raume mit saurem chroms. Kali gesättigt und mit  $\frac{1}{3}$  ihres Volums Schwefelsäure gemischt, worauf noch so viel Wasser zugesetzt wird, wie nöthig ist, um die niedergeschlagene Chromsäure wieder zu lösen. Durch die Beifügung der Schwefelsäure wird die letztere Mischung besser leitend und weniger kostspielig. Die elektromotorische Kraft ist gleich dem des Bunsen'schen Elements, der innere Widerstand  $= \frac{1}{2}$  mal dem des letzteren. — Die Ersetzung der inneren Flüssigkeit durch eine Lösung von Chromsäure in Salpetersäure, welche dem Verfasser von W. Gibbs vorgeschlagen wurde, gab ebenfalls einen constanten Strom von 1.2 der elektromotorischen Kraft des Bunsen'schen Elementes. Der innere Widerstand war dem dieses Elements gleich. Der allgemeineren Verwendung dieses Elements steht der zu hohe Preis der rohen Chromsäure entgegen. Eine schon von Bunsen (2) angegebene Combination, welche aus Zink

(1) Sill. Am. J. [3] II, 247. — (2) Diese neue Combination ist nur aus einer Mittheilung von Roscoe (Rep. Br. Ass. 1870, 47; Am. Chemist II, 209) bekannt, worin deren elektromotorische Kraft als im Verhältniß von 25 : 18 zu derjenigen des Grove'schen Elements stehend angegeben wird. Sie kann, heisst es dort weiter, eine sehr beträchtliche Zeit „without serious diminution of the strength of the current“ gebraucht werden.



W. Thomson (1) beschreibt eine neue Einrichtung der Daniell'schen *Batterie*, welche den Gebrauch einer Thonzelle vermeidet und die beiden Flüssigkeiten durch das spec. Gewicht von einander getrennt erhält. Galvanische Ketten.

Vielleicht noch praktischer für den Gebrauch dürfte die auf ähnlichem Princip beruhende Einrichtung dieser Batterie sein, welche L. Kohlfürst (2) ihr gegeben hat.

Eine namentlich für physikalische Kabinette u. s. w. geeignete Taucherbatterie von Zink und Kohle in Chromsäurelösung empfehlen Keiser und Schmidt (3) in Berlin.

M. Boumans (4) hat das Leclanché'sche Element so modificirt, daß es 1 bis 2 Jahre lang unausgesetzt brauchbar bleibt und leicht gereinigt und frisch gefüllt werden kann.

E. Priwoznik (5) fand nach 5tägigem unausgesetztem Gebrauch einer Leclanché'schen Kette (6) in deren Bechern Krystalle von Chlorzinkammon,  $\text{ZnCl}_2(\text{H}_3\text{N})_2$ . Dies entspricht folgendem chemischem Proceß in der Kette :



Das Auftreten von freiem Ammoniak beweist, daß die chemische Verbindung desselben mit dem Chlorzink nur langsam und erst dann erfolgt, wenn beide in größerer Menge vorhanden sind. Dieser Proceß bedingt die von Leclanché und J. Müller (6) beobachtete Abnahme der Wirksamkeit der Kette, welche selbst bei amalgamirtem Zink nicht ausbleibt. Oefterer Zusatz von verdünnter Salzsäure bis zur Neutralisation des freien Ammoniaks

(1) Lond. R. Soc. Proc. 18, 253; Phil. Mag. [4] 41, 538. —

(2) Dingl. pol. J. 200, 103; aus den techn. Blättern 1871, 79. —

(3) Dingl. pol. J. 201, 397. — (4) Dingl. pol. J. 201, 305; im Ann. Chem. Centr. 1871, 610. — (5) Pogg. Ann. 142, 467. —

(6) Jahresber. f. 1870, 151.



ein Bunsen'sches Element. Die Constanz, Dauerhaftigkeit und Transportfähigkeit sichern dieser Säule eine bedeutende technische Verwendung.

G. Gore (1) hat die *zwischen Metallen und Flüssigkeiten stattfindende thermoëlektrische Wirkung* untersucht. Thermo-  
elektricität. Eine auf 100° erwärmte und eine kalte Kupferplatte (2) wurden mit 2 durch ein Rohr communicirenden Portionen der betreffenden Flüssigkeit in Berührung gebracht und der entstehende elektrische Strom gemessen. Das heiße Kupfer wurde positiv gegen das kalte erregt in folgenden Flüssigkeiten, welche sämmtlich in verschiedenen Graden der Concentration untersucht wurden: Salzsäure, Blausäure, Borsäure, dreibasische Phosphorsäure; *schwache* Kupferchloridlösung, Kobaltchlorid, Chlormangan, Chromsäure, Chromchlorid, *schwache* Zinkvitriollösung, schwefels. Magnesia, Chlorkalk, salpeters. Strontian und Chlorstrontium, Chlorbaryum, *starke* salpeters. Natronlösung; Chlor- und Jodnatrium, kohlens. Natron und zweifach-bors. Natron, *starke* schwefels. Natronlösung, dreibasisch - phosphors. Natron, Chlorkalium, salpeters. und chlors. Kali, *starke* Chlor- und Jodkaliumlösung, kohlens., doppelt-kohlens. und doppelt-chroms. Kali; wässeriges Ammoniak, Salmiak, Cyankalium und Ferrocyankalium; essigs. Kali und Natron. — Negativ wurde das heiße Kupfer durch: Salpetersäure, Chlorsäure, Bromwasserstoffsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, Schwefelsäure; schwefels. Eisenoxydul; *starke* Kupferchloridlösung, Kupfervitriol; *starke* Zinkvitriollösung, *schwache* Lösungen von salpeters. Natron und Jodnatrium, von Brom- und Jodkalium, jods. Kali, Chromalaun, salpeters. Ammoniak; Oxalsäure, Essigsäure, Weinsäure und Citronensäure. — Dafs in einer Anzahl von Lösungen die elektrische

(1) Lond. R. Soc. Proc. 19, 824; N. Arch. ph. nat. 40, 858. —

(2) In einer früheren Arbeit (Jahresber. f. Physik von Zamminer f. 1857, 261) hat derselbe Autor Platinplatten in ähnlicher Weise untersucht.



zukommt, welche für beide verschiedene Gröſſe  $\epsilon$  bez.  $\epsilon'$  Elektrolyse. und beliebiges Vorzeichen haben kann. Dieselbe rührt her von der verschiedenen Anziehung, welche die verschiedenen das Molekül zusammensetzenden Atome auf die beiden elektrischen Fluida ausüben. Diese freien elektrischen Massen  $\epsilon$  und  $\epsilon'$  werden von den Kräften bewegt, welche die vorhandene freie Elektrizität auf sie ausübt. Da die auf den einzelnen Molekülen befindlichen Electricitätsmengen sich nur langsam oder schwierig von einem Molekül zum andern begeben können, so werden die Electricitätsmengen  $\epsilon$  und  $\epsilon'$  die Theilmoleküle (Jonen), an denen sie haften, mit sich fortziehen und wegen der Reibung gegen die umgebende Flüssigkeit werden beide sehr bald eine constante mittlere Geschwindigkeit annehmen. Die Kraft, womit zwei solche Theilmoleküle getrennt werden, kann proportional der mittleren relativen Geschwindigkeit beider gesetzt werden. Aus diesen Voraussetzungen ergibt eine Reihe einfacher mathematischer Schlüsse folgende Resultate:

- 1) Die Kraft, welche die Jonen desselben Elektrolyten zu trennen strebt, ist proportional der Stromdichtigkeit.
- 2) Dieselbe nimmt zu mit der elektromotorischen Kraft der angewandten Kette, ist umgekehrt proportional der Länge des elektrolysirten Flüssigkeitsfadens, aber unabhängig von dem Querschnitt desselben und der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit.
- 3) Die ausgeschiedenen Mengen der Jonen sind proportional der relativen mittleren Geschwindigkeit, mit der sich die Theilmoleküle in der Flüssigkeit aneinander vorbei bewegen. Nimmt man in Uebereinstimmung mit vielfachen Erfahrungen an, daß diejenige Electricitätsmenge, welche mit sogenannter metallischer Leitung, d. h. durch Uebergang von einem Molekül zum benachbarten den Elektrolyten durchströmt (1), verschwindend klein ist gegen

(1) Ueber diese Art der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten liegt gleichzeitig eine Arbeit von P. A. Favre vor (Compt. rend. 33, 1468).



en materiellen Mole  
ne Menge, so ergibt  
Gesetz, daß die an  
geschiedene Anzahl  
) ein Maß für die S  
) Theorie weiter for  
ische Gesetz und  
nverzweigung gilt,  
„ Die sich anschlie  
ilung der freien E  
vergehend, sei nur  
Schlüsse gedacht.  
en Sätze folgt, daß  
nte Ströme Isolator  
der Stromdichtigk  
tzung erleiden. Di  
chleiten des elektr  
gewöhnlich nur eine  
Lösungsmittels beob  
äfte zwar genügen  
die des Lösungsmit  
t von Magnus (1),  
bald das Wasser  
on von Hittorf (2)  
cke durch neue Ve  
n einer Kupfervitrio  
Seine Behauptung g  
locale Vermehrung  
n absorbirter atmo  
gebracht, von Wass  
Auch in Kochsalzlö  
gkeit in demselben

ber. f. 1857, 53 und n  
er f. 1857, 248. — (2.  
f. 1859, 39 ist diese A.

setzung. In Gefäßen, wo Wasser über eine concentrirte Lösung der erwähnten Salze geschichtet war, wurde beim Durchleiten des Stroms eine Veränderung der Grenze von Wasser und Salzlösung wahrgenommen. — Die Anwendung der allgemeinen Sätze auf den einfachsten Fall eines geschmolzenen Salzes ergibt das interessante Resultat: Wird ein geschmolzenes Salz elektrolysiert, so ist auf dem Atomcomplex, der das eine Theilmolekül bildet, die freie Elektrizitätsmenge  $e = +2$ , auf dem Atomcomplex, der das andere Theilmolekül bildet, die freie Elektrizitätsmenge  $e' = -2$  enthalten. Die Elektrizitätsmenge  $+2$  oder  $-2$  ist gerade so groß wie diejenige positive oder negative Elektrizitätsmenge, welche durch den flüssigen Leiter in der einen oder anderen Richtung hindurchströmen muß, um dieses eine Aequivalent Salz zu zersetzen. Dies gilt für eine große Reihe von Verbindungen, bei denen die abgeschiedenen Theilmoleküle ein- oder mehrwerthig sein können, wobei es indessen vorläufig noch unentschieden bleibt, ob der Strom die Gesamtmoleküle, wie es meist der Fall zu sein scheint, nur in Theilmoleküle von einer gleichen Anzahl Verwandtschaftseinheiten spaltet. Quincke's Formeln zeigen ferner, daß die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten mit der Concentration der Lösungen und mit der Temperatur zunimmt, sowie daß unter Umständen ein Maximum eintreten kann. Sie lehren ferner in vollster Uebereinstimmung mit der Erfahrung, daß die Mengen der an den Elektroden ausgeschiedenen Stoffe und auch das Verhältniß dieser Mengen, wenn mehrere in derselben Flüssigkeit enthaltene chemische Verbindungen gleichzeitig zersetzt werden, unabhängig von der Stromdichtigkeit sein müssen. Eben so folgt, daß in der Zeiteinheit eine verschiedene Anzahl von Theilmolekülen durch denselben Querschnitt zur Anode und Kathode geführt wird. Diese Anzahl ist proportional der Stromintensität und einer, jeder Flüssigkeit eigenthümlichen Constante, also unabhängig von der Stromdichtigkeit. Bei

meisten Salzen führt das Du  
 eine Abnahme der Conce  
 herbei, woraus folgt, daß  
 angesetzter Richtung bew  
 angesetztem Vorzeichen si  
 $\text{Cl}_2\text{Gd}$ ,  $\text{Cl}_2\text{Zn}$ ,  $\text{J}_2\text{Zn}$  hat H  
 an der Anode beobachtet,  
 sichem und zwar negativer  
 1. Bloxam (3) hat den  
 auf die *Elektrolyse* unter  
 nte, in welcher von einer  
 schiedenen Graden der R  
 säuertem Wasser entwickel  
 bindung mit Zink bedurft  
 uten, mit heißer Schwefel  
 14 Minuten, einmal durc  
 n, darauf wieder in einer  
 t 15 Minuten. Ein Kupfer  
 g bedurft in Salpetersäur  
 die Finger gezogen  $28\frac{1}{2}$   
 Luft oxydirt 10 Minuten.  
 eint mechanisch, wie das  
 letztere lieferte den Cubik  
 d, wie durch Schwefelsäure  
 die Finger gezogen in 3.  
 chen lieferten ihr Quantun  
 sit, welche glatte bedurft  
 it gab im gewöhnlichen Zu  
 ng von  $52^\circ$ , nachdem die ne  
 gereinigt war  $57^\circ$ , dieselbe  
 $48^\circ$ , nach Wegnahme des

Pogg. Ann. 1868, 542 bis 655.  
 verhältnisse an den Elektroden  
 ein's Resultate Jahresber. f. 18  
 „

Reinigung war also gleichbedeutend mit einer Verminderung <sup>Elektrolyse.</sup> des inneren Widerstands. — In einem Voltameter, das in 2 Minuten 1 Cubikzoll Knallgas lieferte, wurde nach Reinigung der Platinplatten in heißer Schwefelsäure dasselbe Quantum in  $1\frac{1}{4}$  Minuten erzeugt.

P. A. Favre veröffentlicht die Resultate Seiner in den letzten zwei Jahren fortgesetzten (1) Untersuchungen über die *Wärmevorgänge bei der Elektrolyse*. Mit Benutzung seines früher beschriebenen Apparats hat Er zunächst (2) eine Reihe von neuen Säulencombinationen auf ihre Volta'sche Energie (3) untersucht. Das Smeesche Element, dessen Volta-Energie schon früher zu 14500 cal bestimmt worden war, diente zum Vergleich. Das Grovesche Element, worin die gewöhnliche Salpetersäure durch rauchende ersetzt war, gab  $E = 49847$  cal. Das Element mit Mischung von Uebermangansäure und Schwefelsäure gab  $E = 39234$ . Das Element mit unterchloriger Säure  $E = 50806$ . Ein Element, dessen einen Pol eine mit Wasserstoff legirte Palladiumplatte, in verdünnte Schwefelsäure eingetaucht, bildet, während der andere aus einer in Kupfervitriol getauchten Platinplatte besteht, ergab  $E = 4000$  ungefähr. Den Schluss der zweiten citirten Mittheilung bildet eine Zusammenstellung der Ergebnisse bei der Elektrolyse der hauptsächlichsten Sauerstoffsäuren. Wie weit die Genauigkeit dieser calorimetrischen Untersuchungen geht, läßt sich am besten aus folgender kleinen Tabelle ersehen, deren erste Column I die direct bestimmte Energie der Säuren (in der Säule) enthält, während die zweite II berechnet ist aus der bei der Elektrolyse im gewöhn-

(1) Jahresber. f. 1866, 88; f. 1868, 91. — (2) Compt. rend. 73, 890, 936. — (3) Unter Volta'scher Energie versteht Favre die erhaltene Wärmemenge, welche dem Schließungskreis mitgetheilt werden kann. Sie hängt ab von der Natur und Zahl der Elemente und kann außerhalb des Schließungskreises zu Arbeitsleistung u. s. w. verwandt werden.



welche der Säule durch ein der Elektrolyse unterworfenen <sup>Elektrolyse.</sup> Alkali entzogen wird, ist bei allen Alkalien dieselbe, wie die in Tabellenform mitgetheilten Versuchsergebnisse ergeben. Diese Wärmemenge (bei den Oxydlösungen im Mittel gegen 50-000 cal) besteht aus zwei Theilen, der Verbindungswärme des Wassers = 34500 cal und derjenigen Wärmemenge von etwas über 14000 cal, welche frei wird, indem die in Freiheit gesetzten Constituenten des Wassers aus dem activen in den gewöhnlichen Zustand übergehen, was nach der Elektrolyse (*metaelektrolytisch*) stattfindet. Bei den Salzen verhält es sich ganz analog. Wenn man bei ihrer Elektrolyse das Voltameter durch eine poröse Scheidewand theilt und dadurch die Wiederverbindung von Säure und Basis hindert, so wird die entwickelte Wärmemenge um deren Verbindungswärme kleiner und im Durchschnitt wieder = 14000 cal. — Wurde die sofortige Neubildung des Oxyds dadurch verhindert, daß Quecksilber in eine poröse Zelle gefüllt, diese in die Lösung gestellt und mit einer den positiven Pol bildenden Platinplatte umgeben wurde, so daß sich an der negativen Quecksilberoberfläche sogleich das Metall amalgamiren konnte, so trat eine Zersetzung energisch erst dann ein, wenn die Energie der Säule bedeutend vermehrt wurde. Eine sehr schwache, langsame Zersetzung wird schon vorher bemerklich, weil das amalgamirte Metall sich doch allmähig oxydirt; aus demselben Grunde tritt auch die volle Zersetzungsthätigkeit der verstärkten Säule schon bei einer etwas geringeren als der theoretisch nöthigen Energie auf. — Die Untersuchung<sup>(1)</sup> von : Essigsäure, essigs. Zinkoxyd, Ameisensäure, ameisens. Kupferoxyd, Oxalsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäuremonohydrat, wässriger Phosphorsäure veranlaßt Favre zu folgenden Schlussfolgerungen : Wenn die Elektrolyse schwierig ist, wie die der Essigsäure, und wenn die Volta-

(1) Compt. rend. 72, 1085.



Wärmemengen einander gleich sind. Bei der Elektrolyse von Kupfersulfat zwischen Kupferplatten ist dies nicht der Fall, sondern das Voltameter absorbiert eine gewisse nicht übertragbare Wärmemenge, welche wieder wahrscheinlich dazu verbraucht wird, um das abgeschiedene Kupfer aus demjenigen besonderen Zustande, in welchen es sich in seinem Salz befindet, in den gewöhnlichen zu versetzen. Wiederholt man den zuerst mit gewalzten Kupferplatten angestellten Versuch dann mit den galvanisch bekupferten, so zeigt sich, daß das Kupfer im gewalzten Zustand eine gewisse Wärmemenge weniger besitzt, als das galvanisch niedergeschlagene. — Wegen der zahlreichen besonderen Resultate muß auf die Originalmittheilungen verwiesen werden.

O. Loew (1) glaubt die von Becquerel mit dem Namen *elektrocapillare* belegten *Erscheinungen* auch ohne Annahme elektrischer Ströme erklären und mit dem Namen *Chemosmose* belegen zu können. Durch folgende Versuche beweist er, daß auch ohne Anwendung einer Membran solche Erscheinungen herbeigeführt werden können. Versenkt man einen Kupfervitriolkrystall in concentrirte Einfach-Schwefelkaliumlösung, so überzieht er sich zuerst mit einer schwarzen Schwefelkupferkruste, dann aber sieht man von ihm eine dunkelgelbe Schicht aufsteigen, die allmählich die ganze Flüssigkeit färbt und die Bildung von Zweifach-Schwefelkalium anzeigt. Nach 12-stündigem Liegen zeigte der herausgenommene und gewaschene Klumpen unter der schwarzen Kruste metallisches Kupfer ohne eine Spur unzersetzten Kupfervitriols. Bei Anwendung von Silbernitrat in derselben Lösung findet man nach 24 Stunden unter der Schwefelsilberkruste nur ganz geringe Spuren metallischen Silbers, im Innern aber das unzersetzte Salz. Nimmt man Kalilauge als Flüssigkeit, so ergibt sich im

Elektro-  
capillar-  
wirkungen.  
Chemosmose.

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 271; Chem. Centr. 1871, 728.



n lockeres Ge  
 ebst einer bl  
 rend im letzter  
 das ursprüng  
 rat gebildete  
 e Membran, c  
 ) stattfindet. I  
 ularflächen als  
 ol Krystallwas  
 Schwefelkupfer  
 werde und da  
 molekülen lasse  
 ) Schwefelkali  
 n an die  $\text{SO}_4$ -  
 ährend der mit  
 außerhalb der  
 i dem ohne K  
 en die Molek  
 klein, um jene  
 en. — Bei den  
 durch zuerst  
 eine totale V  
 chdringung u  
 ilbernitrat bild  
 gendes, das I  
 mctionen der  
 hnliche Vorgä  
 el (1) (der V  
*lektrische Entla*  
 s Ausladern  
 ränkten Papie  
 gkugel verbun  
 ine gegenüber

ihm befindliche, mit dem Erdboden in Verbindung gesetzte Platinkugel war mit einem in Kaliumeisencyanür getauchten Papier umgeben. Sobald die Maschine in Thätigkeit gesetzt wurde, erschien allmählich auf dem mit Schwefeleisen getränkten Papier ein blauer Fleck, welcher anzeigte, daß die negative Elektricität nach der positiven Seite hin Kaliumeisencyanür mitgeführt hatte, ohne daß die in umgekehrter Richtung wandernde positive Elektricität Schwefeleisen mitgenommen hätte. Wurde die Entladung in umgekehrter Richtung vorgenommen, so erschien auf keinen von beiden Papieren ein Fleck, woraus ersichtlich ist, daß das erstere Salz *nur* durch die negative, das Schwefeleisen durch keine von beiden Elektricitäten fortgeführt wird. Folgende Stoffe werden nur von der negativen zur positiven Elektrode und *nicht* in umgekehrter Richtung fortgeführt: Kaliumeisencyanür, saures chroms. Kali, Chlorbaryum, Chlornatrium, Chlorkalium, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salmiak, Eisenchlorür. (Die rauchenden Säuren konnten begreiflicherweise nicht nach dieser Methode untersucht werden.) Nach *keiner* Richtung hin werden fortgeführt: Chlorkobalt, Platinchlorür, salpeters. Silberoxyd, Aetzkali, schwefels. Kali u. a. m. — Becquerel hat an diese Arbeit eine umfangreichere zweite (1) angeknüpft über den *Einfluß der elektrischen Entladungen auf vegetabilische Gewebe*, namentlich auf Blumenblätter. Aus der Gesamtheit Seiner Beobachtungen geht hervor, daß die Elektricität ebenso wie die Wärme die gefärbten Pflanzengewebe nur durch mechanische Wirksamkeit, d. h. durch Zerreißung der Zellenhaut und Entleerung ihres Inhaltes verändert.

Fortführung  
durch elektri-  
sche Entla-  
dung.

---

(1) Compt. rend. 73, 65, 202, 1345; Instit. 1871, 88, 182.

gemeine und physika

re (1) hat nachge  
sch sind und da  
Platten vorkomme  
nen rauhen Ober  
isirbare Substanz  
deren Flächen z

Arbeit von A. de  
im vorigen Jah  
rfulgten *Wirkun*  
*Entladung* in ver  
sachen zurückge  
richt darüber an  
nd.

---

ng der Farben,  
ger Pigmente ent  
*Theorie der Kör*  
derabelen Molekt  
ne für technische  
rschiedener hier  
nige allgemeinere  
r (5) hat die *sch*  
en im August 186  
öhle am Tiefen;  
ist, in höchst eu

Ber. 1871, 148. —  
} 33, 181; Compt.  
ahresber. f. 1870, 1  
.44, 260; Chem. C  
ditth. d. Berner natu  
n. Jahrb. d. Schweiz

physikalischen Eigenschaften und namentlich auf ihre Farbe untersucht. Die Resultate sind folgende: Die Brechungsquotienten des Rauchquarzes senkrecht zur Achse sind für den ordentlichen Strahl  $= 1.54417$ , für den außerordentlichen  $= 1.55333$ , fast identisch mit den von Rudberg (1) für Bergkrystall gefundenen. Die Dichte war  $= 2.6503$ , auch mit älteren Bestimmungen des wasserhellen Bergkrystalls übereinstimmend. Diese drei Zahlen werden nach Entfärbung des Krystalls durch starke Hitze nicht geändert. Die Färbung des Rauchquarzes ist durch einen organischen kohlenstoff- und stickstoffhaltigen Körper bedingt, welcher in mehr oder minder regelmäßigen, die hexagonale Structur hervortretenlassenden Figuren angeordnet ist. Dieser organische Körper wird durch Erhitzen zersetzt und liefert unter den Producten der trockenen Destillation in einer Wasserstoffatmosphäre kohlen. Ammoniak.

Nach C. A. Seely (2) sind die *Metalle nur scheinbar farblos*, weil sie wegen ihrer grossen Undurchsichtigkeit alles auffallende Licht in ihren oberflächlichsten Schichten vollständig reflectiren, in der That aber Farbstoffe, welche noch stärker tingirend sind, als Anilinfarben, Berlinerblau, Indigo, Carmin u. a. m., die im festen Zustand auf glatten Flächen einen metallischen Glanz und Bronzefarbe, annähernd complementär zu ihrer Farbe im durchgehenden Licht haben. Solche Stoffe in Lösung zeigen wahrscheinlich im reflectirten Licht nur deshalb nicht die Complementärfarbe zur durchgegangenen, weil der grösste Theil des reflectirten Lichtes nicht an der Oberfläche, sondern im Inneren der Lösung seinen Ursprung hat, also einen Theil der Flüssigkeit durchdringen und dadurch die Durchgangsfarbe annehmen muss. Je concentrirter die Lösung ist, desto mehr nähert sich die Farbe des reflectirten Lichtes

(1) Pogg. Ann. 14, 45. — (2) Chem. News 34, 223.

entären des durchgegangenen. Die Stichhal-  
Ansicht muß sich entscheiden, wenn es gelingt,  
1 für Metalle zu finden, welche nicht chemisch  
en. Wasserfreies flüssiges Ammoniak ist ein  
inige Metalle (1). Wird zu den silberweißen  
dieses Lösungsmittel allmählich zugesetzt,  
a Weiße einer Kupferröthe und dann dem  
ehgehenden Lichte Platz. Denselben Farben

Anilinblau bei Behandlung mit Alkohol.

ouston (2) hat den *Farbenwechsel durch Er-*  
en viele chemische Verbindungen zeigen, näher  
olgende bemerkenswerthe Regel wurde gefun-  
en Fällen, wo die natürliche Farbe eines im  
n Zustand erhitzten Körpers bei Ausschluss  
chen Veränderung (wozu auch Verlust von  
iem oder Krystallwasser zu rechnen sind) sich  
der Temperatur ändert und bei abnehmender  
nderungen rückwärts bis zur ursprünglichen  
ht der Wechsel in der Weise vor sich, daß  
g von Wärme die Farbe in der Richtung nach  
die Entziehung von Wärme sie nach dem  
ibaren Ende hin verschiebt. Besonders em-  
folgende nach der Stellung ihrer Farben im  
rdnete Substanzen : *Roths* : *Ferrocyankupfer*,  
onibraun, wird durch Erhitzung bräunlich-  
ursprüngliche Farbe kehrt bei Abkühlung  
ck; *Schwefelantimon* (Kermes) bräunlichroth,  
r rothbraun; *wasserfreies Eisenoxyduloxyd*  
i wird dunkel-roth, braun, schwarz-braun  
schwarz bei einer noch weit unter Roth-  
genden Temperatur; *Halbjodkupfer* dunkel-  
z mäßiger Hitze wird es dunkler roth, später

bräunlich-roth, braun, schwarz-braun und endlich beinahe schwarz; abgekühlt nimmt es äusserst schnell die ursprüngliche Farbe wieder an; *Schwefelquecksilber* (Zinnober) zinnober-roth, wird dunkler bis bräunlich-roth; *basisch-chroms. Bleioxyd* roth, wird rasch dunkel-roth; *Mennige* roth, wird bald dunkel-roth; *saures-chroms. Kali* roth, wird dunkel-roth (am besten beim Erhitzen eines kleinen Krystalls zu beobachten). *Orange* : *Zweifach-Schwefelarsen* (Realgar), im pulverisirten Zustand orange-roth, wird roth, dunkel-roth und braun; kehrt rasch zurück; *Quecksilberoxyd* orange-gelbes Pulver, wird roth, dunkel-roth, bräunlich-roth; *Jodblei*, orange, wird dunkler orange, orange-roth und roth; *oxals. Eisenoxyd* hell-orange, wird dunkler (hier kann wegen eintretender Zersetzung nur mässige Wärme angewandt werden). *Gelbe* : *Einfach-chroms. Bleioxyd* gelb-orange, wird orange-gelb, orange und orange-roth; *chroms. Baryt* gelb, wird orange-gelb; *Zweifach-Schwefelsinn* (Musivgold) bräunlich orange-gelb wird dunkelroth, fast schwarz; sehr empfindlich; *Dreifach-Schwefelarsen* (Auripigment) orange-gelb, wird tief orange-gelb, gelb (1), orange-roth, roth. *Grüne* : *Halbjodsilber* grünlich-gelb, sehr empfindlich, wird erst orange-gelb, dann tief orange; *Halbjodquecksilber* gelblich-grün, noch empfindlicher als das Vorige, wird orange-grün, röthlich-orange, roth und bräunlich-roth in sehr rascher Folge. — Sehr viele andere Körper zeigen, nur weniger ausgezeichnet, dasselbe Verhalten. Blaue, indigofarbene und violette Körper sind nicht gefunden worden, welche im festen Zustand vor der Zersetzung eine verschiedene Farbänderung zeigen. Dagegen wurde an zwei weissen Körpern eine solche beobachtet : *Zinkoxyd* weiss, wird zuerst kaum merklich bläulich-weiss, grün und gelblich-grün, kehrt nicht ganz zum ursprünglichen Weiss zurück; *Zinnoxid* weiss, wird erst bläulich-grün, dann entschieden gelblich-grün

(1) Soll wahrscheinlich „orange“ heissen.

ch die ganze  
 e, kehrt aber :  
 — In Lösung  
 sten Zustand.  
*Lothe* : *Rosanil*  
 leutend dunkler  
*rkobalt* blafsroth  
*felsaures Eisen*  
*maëure* röthlic  
*Ammoniak* orar  
 hwache Lösung  
 d roth-braun;  
 th. *Gelbe* : *A*  
 ird roth-braun  
 wird gelb; *ch*  
*Nickeloxydul* b  
*ckeloxydul* grü  
 schwache Lösu  
 ir empfindlich, i  
 l; *Kupfervitrio*  
 tschieden grü  
 lle rasch die er  
*Ammoniak* viol  
 ett, wird indigo  
 g hervorgerufe  
 h dem violett  
*nobor* wurde gli  
 ich-orange-gelb  
*Quecksilberoxya*  
 ellorange; *chro*  
 Andere Körp  
 ie angewandte  
 ausreichten. —  
 ise nicht bei e  
 Entschiedene R.  
*nèriol* rein-blau

*Ferrocyankalium*, gesättigte Lösung fast rein gelb, wird schwach grünlich; *Kupferchlorid* bläulich-grün, wird blaugrün; *Eisenchlorid* orange-gelb, wird gelber; *anderthalbsalpeters. Eisenoxyd* orange-gelb, verhält sich wie das Vorige. In ätherischer Lösung durch Verdampfung von Schwefelkohlenstoff abgekühlt wechselte Kupferchlorid die Farbe von gelblich-grün zu reinem Grün. — Houston versucht auch eine Erklärung dieser Erscheinungen, welcher indessen von physikalischer Seite erhebliche Einwürfe entgegenstehen.

Von L. Ditscheiner (1) liegen neue Bestimmungen <sup>Brechung und Dispersion.</sup> von *Lichtwellenlängen* für sehr zahlreiche Fraunhofer'sche Linien vor, die theilweise ältere Bestimmungen Desselben (2) verbessern.

Als Resultat einer Untersuchung über den *Einfluss der Wärme auf die Lichtbrechung* in festen Körpern fand J. Stefan (3), daß Steinsalz und Sylvin alle bisher untersuchten Körper in Bezug auf die Empfindlichkeit ihrer Brechungsquotienten gegen Temperaturänderungen weit überragen. Ob zwischen dieser Eigenschaft und der großen Diathermansie dieser beiden Körper ein Zusammenhang stattfindet, ist noch nicht ergründet.

Blaserna (4) machte die Beobachtung, daß die *Temperaturerhöhung der Prismen* eine Verschiebung der durch sie gesehenen Spectrallinien bewirkt, welche bei Anwendung eines Flintglasprisma's von 60° brechender Kante für die Natriumlinie D drei Secunden pro Centigrad betrug.

L. Schönn (5) empfiehlt die ausschließliche Anwendung von *Cylinderlinsen* für Spectralbeobachtungen.

H. Fleck (6) hat die Anwendung des Spectralapparates dadurch sehr erleichtert, daß Er einen schwach gekrümm-

(1) Wien. Acad. Ber. 68, 565. — (2) Jahresber. f. 1865, 85. — (3) Wien. Acad. Ber. 68, 223; Instit. 1871, 100. — (4) N. Arch. ph. nat. 41, 429; Pogg. Ann. 148, 653. — (5) Pogg. Ann. 144, 334. — (6) J. pr. Chem. [2] 3, 352.



gemeine und

Hohlspiegel  
aufstellte,  
selben ein  
sicher die l  
chsaflamme  
acht und  
zu Hohlsp  
a beobach  
welche Fle  
n beobac  
rochenen  
*spectrum*,  
; Chlorcal  
ch R. Bl

rothen Stre  
Streifen  
enen Streife  
gelbe Linie  
iumlinie  
üne Linie  
Linie  
n Streifen  
n Bohem  
e Linie

ick des  
h ein Auf  
. dem ver  
eine höhe  
hen. In  
en 8 und  
0, 10·3) ;  
die verm

vielleicht aber auch einem unbekannten schwerer flüchtigen Grundstoff ihre Entstehung verdanken. Brechung und Dispersion.

J. L. Sirks (1) hat bei einer sehr zuverlässigen Untersuchung der *Brechung und Dispersion des Selens* gefunden, daß dessen Dispersion sehr bedeutend ist. Das Dispersionsvermögen der Strahlen A bis C also die Grösse  $\frac{n_C - n_A}{n_A - 1}$  ist  $6\frac{1}{2}$ mal,  $n_C - n_A$  selbst 14 mal gröfser als beim Schwefelkohlenstoff. Die Brechungsindices folgender Fraunhofer'schen Linien wurden bestimmt :

|       | A     | a     | B     | C     | c     | D     |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $n =$ | 2.654 | 2.692 | 2.730 | 2.787 | 2.857 | 2.98. |

Die vier ersten Zahlen sind sehr genau (bis auf wenigstens 5 Einheiten der dritten Decimale), die beiden letzten weniger, da über die Linie D hinaus kein Licht mehr durch eine Selenschicht von 0.003 mm dringt.

W. Wernicke (2) hat nach der schon im vorigen Jahre von ihm beschriebenen Methode (3) die *Brechung und Dispersion in Jod-, Brom- und Chlor-Silber* untersucht. Die sehr dünnen Schichten der genannten Körper auf Glas wurden folgendermassen hergestellt. Zu der Martinschen Silberlösung (4) wurde  $\frac{1}{15}$  ihres Volumens der auch beim Vergolden gebrauchten Reductionsflüssigkeit (5) zugefügt und die zu belegende Platte von englischem Deckglas eingetaucht. Man erhält so einen auch bei der allerdünnsten Silberschicht gleichmäfsig stark glänzenden Silberspiegel. Setzt man denselben Joddämpfen aus oder legt Stückchen Jod darauf, so wird das Silber sofort in Jodsilber verwandelt, welches schöne Interferenzfarben zeigt. Zur Verwandlung des Silberspiegels in Chlor- und Bromsilber soll die Einwirkung des möglichst trockenen und luftfreien Dampfes oder Gases möglichst schnell vor sich gehen, weil

(1) Pogg. Ann. 143, 429. — (2) Pogg. Ann. 143, 560. —

(3) Jahresber. f. 1870, 164. — (4) Jahresber. f. 1868, 758; f. 1868, 943. — (5) Jahresber. f. 1868, 754.

bei längerer Einwirkung, vermuthlich von Oxychlorsilber und Oxybromsilber, die Lichtstärke verlieren. — Dieselben wurden in sehr kleinen Prismen im geschmolzenen Zustande untersucht. Aus geschmolzenen Prismen zeigten bei der Abkühlung plötzliche Farben- und Durchsichtigkeitsveränderungen. Bei weiterer Temperaturerhöhung löste sich ein Theil des Jods mit dem Silber sich löst und im flüssigen übrigen Substanz absorbiert gehalten wurde. Die Lösung enthält, wie das feste Jodsilber, blaue und violette. Im normalen Zustande enthält Jodsilber ein weniger lichtstarkes Elementarjod, hauptsächlich im blauvioletten Theile.

Die Resultate sind folgende :

|             |          | Brechungsindex |        |
|-------------|----------|----------------|--------|
|             |          | C              | D      |
| Chlorsilber | 1. Meth. | —              | 2.071  |
|             | 2. Meth. | 2.0462         | 2.0611 |
| Jodsilber   | 1. Meth. | —              | 2.202  |
|             | 2. Meth. | 2.1581         | 2.1816 |
| Bromsilber  | 1. Meth. | —              | 2.261  |
|             | 2. Meth. | 2.2381         | 2.2538 |

Die zweite Methode liefert für Chlor- und Bromsilber so genaue Resultate als die erste. Nach Descroix (1) ist der Brechungsindex des gelben Lichts in einem hexagonalen Krystalle nach Fizeaux (2) im amorphen Zustande gleich dem Brechungsindex der Absorption, welche bei Bromsilber zwischen G und H $\gamma$ , beim Chlor- und Bromsilber zwischen G und H $\gamma$ , beim Chlor- und Bromsilber begann, folgen die drei Salze dem

(1) Jahresber. f. 1867, 44, (8). — Pogg. Ann. 138, 486. — (2) Jahresber. f. 1867, 44, (8).

Gesetz. Mit steigender Temperatur nimmt die Brechung <sup>Brechung und Dispersion.</sup> der drei Körper ab.

M. Croullebois (1) hat nach Seiner neuen, in ihrer Zuverlässigkeit indessen stark angezweifelten Methode (2) folgende Bestimmungen des *Brechungsvermögens* von acht *Flüssigkeiten* für sieben Fraunhofer'sche Linien ausgeführt :

| Strahl | Wasser<br>t = 16° | Methyl-<br>Alkohol<br>t = 15.5° | Aethyl-<br>Alkohol<br>t = 16° | Aether<br>t = 15.5° | Amyl-<br>Alkohol<br>t = 10.3° | Schwefel-<br>kohlen-<br>stoff<br>t = 15.4° | Terpen-<br>tinöl<br>t = 10.5° | Citro-<br>nenöl<br>t = 20° |
|--------|-------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| B      | 1.3312            | 1.3349                          | 1.3610                        | 1.3548              | 1.4151                        | 1.6175                                     | 1.4703                        | 1.4609                     |
| C      | 1.3317            | 1.3352                          | 1.3622                        | 1.3550              | —                             | 1.6212                                     | —                             | —                          |
| D      | 1.3322            | 1.3364                          | 1.3637                        | 1.3567              | 1.4181                        | 1.6301                                     | —                             | —                          |
| E      | 1.3358            | 1.3387                          | 1.3662                        | 1.3591              | —                             | 1.6435                                     | 1.4791                        | 1.4749                     |
| F      | 1.3376            | 1.3404                          | 1.3680                        | 1.3605              | —                             | 1.6555                                     | —                             | —                          |
| G      | 1.3415            | 1.3432                          | 1.3719                        | 1.3646              | —                             | 1.6797                                     | —                             | —                          |
| H      | 1.3449            | 1.3479                          | 1.3754                        | 1.3681              | 1.4340                        | 1.7040                                     | 1.4841                        | 1.4896                     |

Bekanntlich ist die *brechende Kraft* ( $n^2 - 1$ ) *der Gase*, dividirt durch die Dichte, eine jedem Gase eigenthümliche Constante. Fr. Mohr (3) hat nun gefunden, daß, wenn man die brechende Kraft der Gase für diejenige Dichte berechnet, welche der Wasserstoff bei 0° und Normalbarometerstand besitzt und welche = 1 zu setzen ist, wenn man also mit anderen Worten das specifische Brechungsvermögen jedes Gases durch sein specifisches Gewicht gegen Wasserstoff dividirt, Zahlen herauskommen, die nach abnehmender Größe geordnet folgende Reihe geben : Wasserstoff, Sumpfgas, ölbildendes Gas, Ammoniak, Aether, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff, Cyan, Chlorwasserstoff, Kohlenoxyd, Stickoxydul, Chlor, schweflige Säure, Kohlensäure, atm. Luft, Stickoxyd, Sauerstoff. Er macht nun darauf aufmerksam, daß die Gase hierin nach ihrer Verbrennlichkeit geordnet erscheinen und bringt diese Eigenthümlichkeit in Verbindung mit Seiner Theorie

(1) Ann. chim. phys. [4] 33, 139. — (2) Jahresber. f. 1870, 170 unten. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 149.

der chemischen Molekularbewegung hierauf einen optischen Beweis über wassers (2).

Das Jahr 1871 hat eine gesuchungen über die *anomale Dispersion* der Oberflächenfarben gebracht. Schon F. P. Leroux (3) gefunden, daß ein weißes Hohlprisma nur eine rothe und eine blaue Strahlung durchläßt und daß die rothen Strahlen stärker gebrochen werden als die blauen; eine Thatsache, die als eine Anomalie der Dispersion von den gebrauchten Anordnungen betrachtet werden konnte. Er nachwies. Das Dispersionsverhältniß im umgekehrten Verhältnisse mit der Wellenlänge der rothen und blauen Strahlen läßt sich durch ultra-violetten durch. — Dieser Beobachtung folgte C. Christiansen (4) 1870 die weitere hinzu, daß eine Anilin oder Fuchsin in einer 18·8 procentigen Auflösung folgende merkwürdige Brechungsindices hat. Die Brechungsindices der Fraunhofer'schen Linien :

|      | B     | C     | D     | E     |
|------|-------|-------|-------|-------|
| sind | 1·450 | 1·502 | 1·561 | 1·614 |

sie nehmen zu von B bis etwas über G und wachsen von da an wieder ab.

Derselbe Beobachter hat später eine Methode die erhaltenen Resultate auf eine genauere Methode zu bringen. Er maß nur Differenzen im Brechungsindex zwischen den fünf Fraunhofer'schen Linien gegen eine bestimmte Linie. Die absoluten Brechungsindex  $n_H$  der Linien waren weit unsicherer.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 156.

(2) Compt. rend. 55, 126; Pogg. Ann. 144, 479. — (3) Pogg. Ann. 143, 250.

renzen, bei denen indessen doch die Fehler bis auf vier Einheiten der zweiten geltenden Stelle stiegen. Durch Untersuchung in spitzen Prismen von  $1^\circ$  bis  $4\frac{1}{2}^\circ$  brechender Kante wurde bei vier Lösungen von 18·8, 17, 8 und 2·5 Proc. Fuchsin in Alkohol gefunden :

Anomale  
Dispersion.

| Linien | 18·8      |       | 17        |       | 8         |       | 2·5       |       |
|--------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|
|        | $n - n_H$ | $n$   | $n - n_H$ | $n$   | $n - n_H$ | $n$   | $n - n_H$ | $n$   |
| B      | 0·138     | 1·450 | 0·118     | 1·426 | —         | —     | 0·011     | 1·354 |
| C      | 0·190     | 1·502 | 0·149     | 1·493 | 0·084     | 1·456 | —         | —     |
| D      | 0·249     | 1·561 | 0·204     | 1·548 | 0·130     | 1·502 | 0·046     | 1·419 |
| F      | 0·000     | 1·312 | 0·000     | 1·344 | 0·000     | 1·372 | 0·000     | 1·373 |
| G      | —0·027    | 1·285 | —0·022    | 1·322 | —0·018    | 1·354 | 0·006     | 1·367 |
| H      | —         | 1·312 | —         | 1·344 | —         | 1·372 | —         | 1·373 |

A. Kundt (1) verknüpfte zuerst die anomale Dispersion mit anderen optischen Eigenschaften der betreffenden Körper. Aus der auf die Jamin'schen Versuche gestützten Theorie der Metallreflexion von Cauchy folgt, daß der Brechungs-exponent der Metalle vom Einfallswinkel abhängt und daß in den meisten Metallen die Dispersion eine umgekehrte von derjenigen der durchsichtigen Körper ist. Dießs Ergebnis der Theorie durch die Beobachtung zu prüfen, ist durch die Undurchsichtigkeit der Metalle außerordentlich erschwert, meist sogar unmöglich und Kundt wandte deshalb seine Aufmerksamkeit den zwischen den Metallen und den durchsichtigen Körpern in der Mitte stehenden Medien, den sogenannten *Körpern mit Oberflächenfarben*, zu, die für einzelne Lichtstrahlen sich als durchsichtige, für andere sich mehr oder minder wie Metalle verhalten und die Lichtstrahlen mit metallischem Glanz reflectiren. Die optischen Eigenschaften dieser meist stark tingirenden Farbstoffe lassen sich im Wesentlichen dahin zusammenfassen, daß das reflectirte Licht complementär zu dem durchgelassenen gefärbt ist und daß die reflectirten Strahlen ellip-

(1) Verh. d. Würzb. phys.-med. Ges. 1871; Pogg. Ann. **142**, 163; N. Arch. ph. nat. **40**, 188.

arisation wie bei der ]  
 machten es wahrsc  
 neinsten Fall der Dis  
 der Brechungsexpone  
 ige abnehmende Stral  
 und abnehmen und  
 ls 1 werden könne.

te Fuchsin bot die er  
 welche nun aber Ku  
 fend erwies. Folgen  
 stand eine deutliche Of  
 trirter Lösung unters  
 i. ein Spectrum, dess  
 eugungsspectrum ode  
 inlichen Körper nicht  
 blau und Anilinviolet  
 grün), Indigo (in rau  
 carmin, Carthamin (z  
 st), Cyanin, übermang  
 chen das rothe Licht

1 unter ihnen, bei  
 der Oberflächenfarbe  
 um erkannt werden  
 lenkt. Cyanin eignet  
 i. Mit übermangans. l  
 ng erst, wenn durch

Brei gebildet wurde  
 ufsatz bemerkt Ku  
 alle die Körper von  
 sin, Anilinblau, Anilin  
 bermangansaures Kali  
 stand untersucht, a  
 ein in einen Krystal

Strahl weissen Lichtes durch die Brechung in zwei Strahlen von verschiedener Farbe zerlegt wird. — Den Einwurf V. v. Lang's (1), daß die beschriebenen Erscheinungen nur durch den Rand der gebrauchten sehr spitzen Prismen in dem mangelhaft achromatischen Auge veranlaßt würden, entkräftete K u n d t im Beginn einer zweiten Mittheilung (2) durch die Beschreibung Seiner Beobachtungsmethode mittelst des Fernrohrs, wobei die Möglichkeit jenes Einflusses ausgeschlossen ist, und durch Beobachtungen an Strahlen, die in beträchtlicher Entfernung von der Schneide durch das Prisma gegangen waren. Die anomale Dispersion an allen genannten Substanzen wurde bestätigt gefunden, auch in klaren Lösungen der zuvor nur breiartig angewandten. Die Anomalie nahm mit der Concentration zu. Das anomale Spectrum zeigt bei stark concentrirten Lösungen oft eine sehr große Ausdehnung. Durch das Uebereinanderfallen verschiedener Farben werden in diesem Spectrum die Fraunhofer'schen Linien meist verwischt. Sie treten alsbald hervor, wenn man eine dieser Farben durch Betrachten des Spectrums durch ein absorbirendes Medium weglöscht. Auf diese Weise erkennt man auch, daß einzelne Farben oft außerordentlich verlängert sind, so Roth im Fuchsin und Cyanin, Grün in letzterer Substanz u. s. w. In den stark auseinandergerissenen Farben sind die Fraunhofer'schen Linien in der Regel nicht mehr erkennbar. Folgende Gesetzmässigkeiten wurden erkannt: Die Körper haben für die Strahlen, welche sie stark reflectiren, die also schon dadurch in geringerer Intensität in den Körper gelangen, einen ziemlich beträchtlichen Absorptionscoefficienten, und zwar nur für diese Strahlen. Bei einer Reihe von Körpern, die die mittleren Strahlen des Spectrums stark reflectiren und gleichzeitig für diese Strahlen ein

Anomale  
Dispersion.

(1) Wien. Acad. Ber. 68, 658; Pogg. Ann. 148, 269. —

(2) Verh. d. Würzb. phys.-med. Ges. 1871; Pogg. Ann. 148, 259; N. Arch. ph. nat. 41, 317.



orptionsvermögen haben, n  
 ick von der Seite der grö  
 em Absorptionsstreife nähe  
 nähert man sich von der  
 m (in Luft) dem Absorptio  
 g außerordentlich schnell  
 de ferner constatirt bei Lö  
 orallin, Alizarin in Kalilau  
 einer Mischung von Chlor  
 Blauholz (Haematoxylon Ca  
 mmoniakalischer Auszug),  
 .szug), Sandelholz (alkoholi  
 uszug), Alkannawurzel (am  
 mbukwurzel (ammoniakalie  
 seriger Auszug), Hämatin,  
 pern wurde bei oxals. (C  
 andeutung von Anomalie  
 ium - Platincyantür zeigte d  
 sorptionsbande in der Mitte  
 einer Brechungsanomalie,  
 und Grün bis in das Ge  
 gemäß eine starke Zunahme  
 Gelb.

dritten Mittheilung (1) fü  
 setze den oben ausgesproch  
 dien, die mehrere scharfe  
 zeigen, findet an den Gr  
 ine Brechungsanomalie sta  
 e des Spectrums aus, so ni  
 it Annäherung an einen  
 nd ist hinter demselben  
 il von Körpern, die das S  
 bsorbiren, zeigen eine ganz

des Brechungsexponenten vom Roth zum Gelb. Auch gelang nun der Nachweis von anomaler Dispersion bei Körpern von sehr geringer Oberflächenfarbe, wie z. B. bei durch Kobalt intensiv blau gefärbtem Boraxglas, sowie bei den zwei Doppelsalzen des oxalsauren Kobaltoxyds mit Kali und mit Ammoniak. Eine Beschreibung der besten Beobachtungsmethode macht den Schluss dieser Mittheilung.

Anomale  
Dispersion.

Auch J. L. Soret (1) hat die anomale Dispersion untersucht, indem Er den Einfluss des Lösungsmittels durch Einsetzen des gefüllten Hohlprismas in einen mit diesem gefüllten Trog mit planparallelen Glaswänden eliminirte. Es ist dann nicht mehr nöthig, so intensives Licht anzuwenden, oder das Licht nahe an der Kante des Prismas durchgehen zu lassen. Bei einer Fuchsinlösung von mittlerer Concentration in einem Prisma von  $30^\circ$  brechender Kante zeigte sich alsdann das Violett kaum abgelenkt, das Roth  $15'$ , das Orange  $23'$ ; bei einer viel weniger concentrirten: Violett ebenfalls unmerklich, Roth  $6'$ , Orange  $16'$ . Bei Anilinviolett zeigten sich nur ein blauer und ein carminrother Streifen, die übereinander griffen, wenn die Spalte des Spectroskops nicht sehr schmal war. Bei Anwendung von Sonnenlicht unterschied man überdiess eine Spur von Grün am Ende des Spectrums auf Seite des blauen Streifens. Die Ablenkung des Blau betrug  $1'$ , die des Roth  $4'$ . Uebermangansaures Kali zeigte für Violett die Ablenkung  $6'$ , für Roth  $9'$  und Gelb  $12'$ . Diese Zahlen zeigen, wie der Zusatz von Substanzen anomaler Dispersion das Dispersionsvermögen des Lösungsmittels verringert, ohne den mittleren Brechungsindex viel zu verändern. Bei successiver Verstärkung der Concentration wird das Dispersionsvermögen erst Null, dann negativ.

Theoretische Gesichtspunkte zur *Erklärung der anomalen Dispersion* in ihrem Zusammenhang mit der Absorp-

(1) N. Arch. ph. nat. 40, 280; Pogg. Ann. 143, 325.

tion hat W. Sellmeier (1) aufgestellte tische Entwicklung Er für später verfügbare für die Untersuchung und Vergleichung verschiedener Medien ist Seine g der Darstellung von Dispersionscurven.

J. Müller (2) empfiehlt die schon angewandte *Interferenzscala* zu spectroscopischen. Eine solche Scala entsteht, wenn eine zwischen zwei parallelen oder gekrümmten Prismen befindliche, parallel zur Axe, oder Glimmerplatte geht, ehe es auf den Interferenzapparat fällt. Die Anzahl der dunklen Streifen der Scala ist von der Dicke jener Platte abhängig und kann durch eine einfache Rechnung ihre Normaldicke reduciren, oder auch, da die Streifen entsprechenden Wellenlängen entsprechen, direct in Wellenlängen ausgedrückt werden. Dieser Scala besteht hauptsächlich darin, dass sie vollkommen elastisch ist, d. h. sich jedem beliebigen Winkel anschmiegt, für jedes Prisma beliebigen Winkels brauchbar ist. Durch photographiren der Scala des Steinheil'schen Apparats wird die Abzählung der Interferenzen erleichtert (4).

A. J. Ångström (5) theilt nicht die zuerst aufgestellte und von Wüllner (7) getretene Ansicht, dass ein und dasselbe Gas mit seiner Temperatur *veränderliche Spectra* zeigt.

(1) Pogg. Ann. 144, 372. — (2) Dingl. pol. tech. J. 1869, 268. — (3) Jahresber. f. 1870, 980. — (4) Aufgabebuch der Physik, 1869, 175. — (5) Compt. rend. Acad. Sci. Paris, 1868, 300; N. Arch. ph. nat. 4, 87; B. 1868, 228; Instit. 1871, 41, 53; Phil. Mag. [4] 4, 3, 1868, 109. — (7) Jahresber. f. 1868, 126; f. 1869, 126.

wenn Er auch selbst beobachtet hat, daß durch Tempera-<sup>Gasspectren.</sup> tursteigerung der Reichthum der Spectren an Linien zunimmt und deren relative Helligkeit Veränderungen erleidet, ja sogar daß bei disruptiven Entladungen die Spectrallinien sich ausdehnen und sich zuletzt zu einem continuirlichen Spectrum vereinigen können. Trotzdem könne man nicht behaupten, daß daraus ein *neues* Spectrum hervorgehe. — Nach Seinen Erfahrungen sind die Resultate über Gasspectren nicht mehr sicher, sobald man die Verdünnung bis zu den äußersten Grenzen treibt. In einer mittelst einer Quecksilberluftpumpe auf's Aeufserste evacuirten Geißler'schen Röhre ergaben sich durch die Entladungen des Ruhmkorff'schen Apparats nacheinander folgende Spectra: 1) das gewöhnliche der Luft, 2) das cannelirte des Stickstoffs, 3) das des Kohlenoxyds und als die Verdünnung ihr Maximum erreicht hatte, 4) die Linien des Natriums und Chlors. Bei Anwendung der Quecksilberluftpumpe kann man die Linien des Quecksilbers, bei Trocknung der untersuchten Gase durch Schwefelsäure die des Schwefels erhalten. — Wüllner's Spectrum Nr. 4 des Wasserstoffs ist das gewöhnliche dieses Gases bei Atmosphärendruck. Ångström gibt an, dasselbe als Erster im J. 1853 beobachtet zu haben. Dieses Spectrum denkt Er sich aus dem bekannten Drei-Linien-Spectrum des verdünnten Wasserstoffs durch Erweiterung der Spectrallinien vermöge Druck- und Temperatursteigerung entstanden. Das Plücker'sche zweite Wasserstoffspectrum stimmt mit Berthelot's Acetylen-Spectrum (1) überein und wird deshalb von Ångström der Anwesenheit dieses Körpers in den Wasserstoffröhren zugeschrieben. Wüllner's Wasserstoffspectrum Nr. 3 glaubt Er als das des Schwefels ansprechen zu können, indem sechs Coïncidenzen nachweisbar sind. Wüllner's zweites Sauerstoffspectrum

(1) Jahresber. f. 1869, 182.

um zeigt viele Aehnlichkeiten  
 der Streifen beider fallen mit  
 das Sauerstoffspectrum Nr. 3 zu  
 dem Sauerstoff angehörigen Linien  
 enzen mit dem Chlorgas. Die  
 ten Erscheinungen der Gasse  
 es Magnetismus erklärt Ångström  
 Wirkung des Magnetismus an de  
 erbindungen in den Glühzust  
 um Theil vergleichbar mit der  
 nsators, scheint aber auch von  
 id die Entstehung gewisser Ver  
 nderer hervorzurufen oder zu  
 eifaler'sche Röhre zwischen  
 agnets das gewöhnliche Spectru  
 me Dazwischenkunft des Magn  
 offs ohne Wasserstofflinien. In  
 ult mit durch Wasserzersetzung  
 chwefelsäure getrocknetem Wa  
 lücker'schen Wasserstoffspect  
 Wirkung des Magnetismus d  
 Wüllner's Wasserstoffspectru  
 oldrähnten das Spectrum des K

A. Wüllner (2) hat Seine  
 spectren fortgesetzt, mit dem b  
 abhängigkeit der Spectra von  
 Wasserstoff und Sauerstoff vor  
 zustellen. Da die von Wat  
 offspectren manche Aehnlichk  
 off beobachteten Bandenspectr  
 Wüllner, daß die Spur von  
 eines Apparats eingeschmiert

(1) Jahresber. f. 1870, 178. —  
 ) Jahresber. f. 1869, 176.

Eintritt geringer Mengen kohlenstoffhaltiger Verbindungen <sup>Gasspectren.</sup> in das Spectralrohr sein könnten und untersuchte deshalb die Spectren von *Kohlensäure*, *Kohlenoxydgas*, *Aethylen*, *Grubengas* und *Cyan*. Das allgemeine Resultat war, daß die beim Wasserstoff beobachteten Spectren (1) auch jetzt noch als dem Wasserstoff eigenthümlich anzusehen sind, während das Bandenspectrum und das neue Linienspectrum, welche in Sauerstoffröhren beobachtet wurden (1), im Wesentlichen zwei verschiedene Spectra der Kohle sind.

Die specielleren Resultate sind folgende : 1) Die *Kohlensäure* zeigt von minimalem bis zu 12 mm Druck ein äußerst farbenglänzendes, auf's reichste schattirtes Spectrum. Zuweilen und zwar am meisten nach längerem Durchgehen des Stromes macht es einem anderen Bandenspectrum Platz von geringen aber doch charakteristischen Verschiedenheiten. Dieses fällt annähernd mit dem des Kohlenoxydgases zusammen. Bei Zunahme des Drucks erlischt das Spectrum von beiden Enden her fortschreitend, während zugleich die zwischen den schraffirten Cannelirungen liegenden hellen Felder an Helligkeit abnehmen. Diefes dauert bis zum Druck von 200 mm, worauf die Helligkeit wieder zunimmt, das Spectrum aber in eines zweiter Ordnung von verschiedenem Charakter übergeht, welches auch schon bei niederen Drucken durch Einschaltung einer Leydener Flasche erzeugt werden kann. Es ist ein Linienspectrum, mit dem schon von Swan (2) an Kohlenwasserstoffen beobachteten Linien. Dasselbe hält sich mit zunehmender Helligkeit so lange, als der zunehmende Druck (zwischen 400 bis 500 mm) noch den Durchgang der Elektrizität gestattet. — Die unter minimalem Druck mit Kohlensäure gefüllte, allseitig abgeschlossene und längere Zeit vom Inductionstrom durchsetzte Röhre ändert ihr Licht wesentlich.

(1) Jahresber. f. 1868, 125, 126; f. 1869, 178, 179. — (2) Jahresber. f. Physik von Fr. Zamminer f. 1857, 124.

s Spectrum reducirt  
 Grün und Blau. Ein  
 eses Spectrum stimmte  
 nnelirungen des in Sa  
 obachteten Bandenspe  
 ig der Leydener Fla  
 nienspectrum, welches  
 worden war. — Bei  
 gab sich unter 350  
 ies Spectrum. Die  
 uck erreicht wird, hö  
 öfse der angewandten  
 scheinung des Plücl  
 iden. 2) Das *Kohlensäure*  
 re bei minimalen D  
 iedenes Bandenspect  
 liefalich das ganze  
 a Linienspectra, welch  
 ectra nennt, bilden  
 e bei der Kohlensäure  
 h viel Kohlenstoff aus  
 erte auch die Bec  
 r. Bei Drucken von  
 fachen Inductionsstrom  
 ndenspectrum, welche  
 dnung ähnlich war,  
 n vorher untersuchten  
 ungen zeigte. Jene e  
 eine nur scheinbare  
 echeinungen bei Dr  
 r Flasche als überein  
 d Kohlenoxyd beoba  
 mm Druck keine Sp  
 erkennen war. Bei  
 it auf, den Induction  
 urde dem Aethylen d

gesetzt, so traten anfangs gleichzeitig mit dem Banden-<sup>Gasspectren.</sup> spectrum auch Theile des Linienspectrums auf; letztere stets sehr deutlich. Die Wasserstofflinien verschwinden bei 150 bis 200 mm Druck, um bei weiterer Druckvermehrung wieder verwaschen und sich verbreiternd aufzutreten in Combination mit dem Linienspectrum, welches sich bis zum Atmosphärendruck nicht mehr wesentlich ändert. Bei Anwendung der Leydener Flasche wurde das Spectrum bei 550 mm Druck continuirlich. Auch beim Aethylen sind also die vier charakteristischen Spectren des Kohlenstoffs zu erkennen. 4) Das *Grubengas* zeigte ein mit der zuvor untersuchten, nach denselben Volumverhältnissen zusammengesetzten Mischung vollkommen übereinstimmendes Verhalten, nur war der Absatz von Kohle stärker. 5) *Cyan* konnte wegen starken Kohlenabsatzes nur bei minimalem Druck untersucht werden. Es zeigt das Bandenspectrum des Stickstoffs wenig durch Cannelirungen modificirt, aber leicht übergehend in das erste Linienspectrum des Kohlenstoffs. Zum Schluss erwidert noch Wüllner auf Ångström's oben mitgetheilte Bemerkungen, soweit sie nicht durch diese neuen Untersuchungen erledigt sind, und bezieht sich dabei namentlich auch auf Zöllner's theoretische Entwicklungen (1).

G. Salet (2) hat Seine *spectroskopischen Untersuchungen* fortgesetzt (3). Nachdem die Lage der hellen Spectralstreifen des *Schwefels* nach der früheren Methode bestimmt und ihre Wellenlängen berechnet waren, wurde das durch elektrische Entladung hervorgerufene Spectrum in gleicher Weise bestimmt. Die Einwirkung der Elektrizität fand in Geissler'schen Röhren ohne Metallelektroden

Spectro-  
skopie.

(1) Jahresber. f. 1870, 183. — (2) Salet hat die nachfolgend erwähnten Untersuchungen zusammengestellt in Bull. soc. chim. [2] 16, 195. Bezüglich des Schwefels siehe Compt. rend. 73, 559; Zeitschr. Chem. 1871, 464; N. Arch. ph. nat. 42, 178; Phil. mag. [4] 42, 318. — (3) Die früheren Jahresber. f. 1869, 181; f. 1870, 173.



vergniat (1) verfertigt] den Spectren unterscheiden verschiedene, beim elektrischen sondern auch durch die der Linien. Die Lagen der lich übereinstimmend. Die als dunkle Absorptionsbande lichtquelle (z. B. Magnesiumli Schwefeldampfschicht beobachtet und Tellur (3) haben je zwei Element schon durch Plücker war. Die Lage der Banden im Spectrum wurden durch die hellen Streifen, beim Tellur ungefähr et

Wenn die mit Phosphorofflamme abgekühlt wird, Bandenspectrum des Phosphors, einer im Grün gelb, zwei in wachen weiteren. Die drei in istoffe und Beilstein (6) len erhielt Salet auch, wenn langen Phosphor streichen

von 1 mm Durchmesser an Phosphor enthaltende Gefäß erschien beim Austritt das er Kegel ohne wahrnehmbare ichem Spectrum, in welcher ten. — Die Haloidverbindun

Compt. rend. 33, 561; Phil. Mag. (3) haben schon E. Becquerel (Jahresber. f. 1870, 182) angegeben. — (4) Jahresber. f. 1864, 111; Zeitschr. Chem. 1871, 478; Instit. 1871, 465; N. 1.

geben in der Wasserstoffflamme mit Luftleinblasung sehr wohl übereinstimmende Bandenspectren mit Vorherrschen von Grün, welche aber Salet doch nicht dem reinen Silicium zutheilt, weil Siliciumwasserstoff, obwohl leicht flüchtig, nicht dieselben Banden giebt; eben so wenig das elektrische Spectrum des Siliciums. Fluorsilicium giebt in der Flamme nur ein continuirliches Spectrum, in Geissler'schen Röhren bekanntlich ein schönes Bandenspectrum. Das Bromsilicium giebt in einer solchen Röhre ein continuirliches Spectrum mit zwei Maximis im Gelb und im Indigo; vorausgesetzt, daß die elektrische Spannung schwach ist. Bei stärkerer Spannung erscheinen die Linien des Broms und des Siliciums.

Spectro-  
skopie.

Die *Zinnhaloidverbindungen* (1) ertheilen der Wasserstoffflamme eine blaue Farbe, die man dem Zinnoxid zuschreiben kann; der Kern dieser Flamme besteht indessen aus zwei concentrischen Cylindern. Der innere fast kalte Cylinder ist beim Chlorzinn blau, beim Bromzinn grün, beim Jodzinn gelb und giebt immer ein continuirliches Spectrum. Er ist von einer etwas wärmeren carminrothen Scheide umgeben, deren Spectrum sich auf einen schmalen hellen und einen verwaschenen Streifen reducirt, ersterer in der Nähe der zweiten Lithiumlinie (2). Bromzinn in abgekühlter Flamme giebt ein Smaragdgrün von continuirlichem Spectrum.

W. M. Watts (3) hat die Wellenlängen der hellen Linien in dem *Kohlenstoffspectrum* Nr. 4, sowie in den Nr. 1 und 2 bestimmt (4).

H. Vogel (5) ist es gelungen, einige messende Beobachtungen der Linien im *Spectrum der Blitze* auszuführen, durch welche nunmehr die schon früher vermuthete Iden-

Blitzspectren

(1) Compt. rend. 33, 862; Zeitschr. Chem. 1871, 478; Instit. 1871, 110. — (2) Diefs ist die Farbe, welche Barret (Jahresber. f. 1865, 140) zuerst beobachtet hat. — (3) Phil. Mag. [4] 41, 12. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1869, 176; f. 1870, 181. — (5) Pogg. Ann. 143, 658.

Spectrums mit dem der gewöhnlichen elek-  
trischen Entladung in der atmosphärischen Luft  
ähnlich ist. Es wurde eine dem Sauerstoff, eine  
dem Wasserstoff und drei der elektrischen Entladung in  
ähnliche Linien gefunden. Die beiden ersteren  
sind eine Zersetzung des atmosphärischen Wasser-  
stoffs, den Blitz schliessen. In Uebereinstimmung  
(1) fand Vogel, dass einige Blitze dieses  
Spectrum zeigten, andere liessen helle Linien auf dem  
continuirlichen Spectrums hervortreten, andere  
ein continuirliches Spectrum. Die Blitze der  
ersten Art zeigten theilweise Linien, die sich bis ins  
Violette erstreckten, theilweise waren solche nur in Grün und  
Gelb. Diese letzteren erkannte auch J.  
N. (2) als die häufigsten, während Er im Uebrigen  
andere, bald Linienspectren erblickte.

W. N. (3) hat Seine früheren Arbeiten (4) über  
die *Linien des Sonnenspectrums* und das *Ab-  
sorptionsspectrum des Wasserdampfs* in einer ausführlichen  
Zusammenstellung begonnen. Eine ähnlich  
sende Arbeit über die hellen Linien der Sonnen-  
atmosphäre und die Constitution der Sonne hat Rayet (5)

Gesammtheit der bei Sonnenfinsternissen an-  
genommene Beobachtungen der *Corona* folgert C. A. Young (6),  
dass das Spectrum mit grosser Wahrscheinlichkeit  
in theile unterschieden werden können: 1) Ein  
festes Spectrum, herrührend von glühenden festen  
Körpern, vielleicht meteorischer Natur, 2) ein Gasspectrum  
von Gasen, worin namentlich eine helle Eisenlinie

ver. f. 1863, 126. — (2) Chem. News 24, 96. — (3) Ann.  
23, 274; 24, 215. — (4) Jahresber. f. 1863, 108;  
f. 1865, 92; f. 1866, 76; f. 1867, 107 (2). — (5) Ann.  
24, 5. — (6) Sill. Am. J. [3] 11, 311; 2, 53; Chem.

(bei 1474 nach Kirchhoff) vorherrscht, also vermuthlich von dem Dampf jener meteorischen Theilchen herrührend, 3) ein reflectirtes Sonnenlichtspectrum, dem die Polarisation des Coronalichtes zuzuschreiben ist und 4) ein Reflexspectrum der Erdatmosphäre. — Jedenfalls ist die Sonne ausserhalb der Chromosphäre noch mit einer mindestens 10' dicken Gashülle, der sog. Leukosphäre, umgeben.

Derselbe (1) giebt eine Liste von hellen Spectrallinien der Chromosphäre, welche namentlich die Anwesenheit von Titandampf darin zweifellos feststellt.

Spectralbeobachtungen des *Nordlichtes* sind mitgetheilt von J. Browning (2), der eine grünlich-weiß glänzende Linie zwischen D und E, so wie die auch von Zöllner (3) und R. J. Ellery (4) schon gesehene rothe Linie erblickte; von Lord Lindsay (5), welcher fünf Linien oder Streifen constatirte, und von G. F. Barker (6), der namentlich Messungen ausgeführt und unter anderen auch eine gleichzeitig von H. Vogel (7) gemessene Linie zwischen E und F festlegte. Barker stellt zum Schlusse ein vollständiges Verzeichniss der bis jetzt vorliegenden Spectralbestimmungen des Nordlichts zusammen (8).

Nordlicht-  
spectrum.

L. Troost und P. Hautefeuille (9) ziehen aus der *Vergleichung der Spectren* des Kohlenstoffs (durch den elektrischen Funken in Zweifach-Chlorkohlenstoffdampf erzeugt), des Bors, Siliciums (durch den Funken in Chlor- oder Fluor-Siliciumatmosphäre), Titans, Zirkons folgende

Vergleichen-  
de Spectral-  
untersuchun-  
gen.

(1) Sill. Am. J. [2] 2, 332; Phil. Mag. [4] 42, 377. — (2) Phil. Mag. [4] 41, 79 aus den Monthly notices of the R. Astr. Soc. 11. Nov. 1870; N. Arch. ph. nat. 40, 186. — (3) Jahresber. f. 1870, 184. — (4) N. Arch. ph. nat. 40, 318 aus Nature v. 3. Aug. 1871. — (5) N. Arch. ph. nat. 40, 318 aus Nature v. 31. Aug. 1871. — (6) Sill. Am. J. [2] 2, 465; Chem. News 24, 270. — (7) Schumacher's astronom. Nachr. No. 1864. — (8) Bezüglich der Erklärung des Nordlichts vgl. die Bemerkung von A. R. Newlands (Chem. News 23, 213). — (9) Compt. rend. 73, 620; Zeitschr. Chem. 1871, 465; Instit. 1871, 77; N. Arch. ph. nat. 40, 178; Bull. soc. chim. [2] 10, 229.

Vergleichen-  
da Spectral-  
untersuchun-  
gen.

Schlüsse : 1) Vom Kohlenstoff deh-  
nung des Spectrums im bre-  
der Anfang der Spectren zu  
2) Jedes dieser Spectren besitzt  
stärke, durch helle, nicht immer  
gebildet. 3) Diese Maxima v  
Stoffen in der genannten Reihe  
dem violetten Ende. Das e  
Kohlenstoff in der Mitte zwisch  
E, beim Silicium zwischen E  
jenseits F und beim Zirkon zwis  
Maximum liegt für Kohlenstoff  
Ultraviolett. — Dieselben Sätze  
den Spectren der Reihe Schwef  
durch den Funken in ihren d  
dungen erzeugt) zutreffend, m  
Maxima sich auf zwei von versc  
von denen jedes aus zwei heller  
trennt durch einen dunklen Stri  
Ende des Spectrums scheint sich  
etwas auszudehnen.

Dumas (2) macht darauf :  
vorstehenden Versuchen das V  
nach dem Ultraviolett hin gen  
Atomgewichtes gleichen Schritt  
Lecoq de Boisbaudran (3) l  
hat Seine Untersuchungen weit  
Phosphor, Arsen, Antimon, Zinn

(1) Compt. rend. 73, 622; Zeitsch  
77; N. Arch. ph. nat. 43, 178; B  
(2) Compt. rend. 73, 624; N. Arch. ph  
f. 1870, 182; Compt. rend. 73, 658;  
nat. 43, 178. — (4) Compt. rend. 7  
466; Instit. 1871, 94; N. Arch. ph. nat  
43, 229.

der vier letzteren Stoffe wurden durch den Inductionsfunken in ihren dampfförmigen Chlorverbindungen erzeugt. Die drei obigen Sätze einschliesslich der schwachen Ausdehnung des Spectrums im Roth bestätigten sich auch hier vollkommen. Dasselbe findet bei der Reihe Chlor, Brom, Jod statt, nur dass hier die Ausdehnung nach dem Ultraviolett viel weniger stark ist und am rothen Ende die Ausdehnung sogar etwas abnimmt. Es sind hier zwei Maxima vorhanden, welche sich vom Chlor zum Jod einander nähern und dessen Linien sich verbreitern. Das Spectrum des Fluors (durch den Funken in Fluorsilicium erzeugt) gestattet nicht, diesen Körper den Halogenen beizuzählen. F. Papillon (1) bemerkt hierzu, dass nach den Versuchen von Rabuteau die vergiftende Wirkung der Metalle ebenfalls proportional ihren Atomgewichten sei; bei den Metalloiden aber umgekehrt proportional.

Vergleichen-  
de Spectral-  
untersuchun-  
gen.

Der Gedanke, dass die *Schwingungszahlen der Spectral-  
linien* desselben Gases oder Dampfes in einfachen Verhältnissen stehen könnten, ist von G. J. Stoney und J. E. Reynolds (2) nicht zum ersten Male ausgesprochen worden, denn schon Lecoq de Boisbaudran hat in seinen Arbeiten aus den Jahren 1869 und 70 in einzelnen Fällen solche Verhältnisse nachgewiesen. Jene beiden Gelehrten haben aber diese Möglichkeit nach der theoretischen, wie nach der praktischen Seite hin zuerst systematisch untersucht, und bis auf Abweichungen, die nicht grösser als die unvermeidlichen Fehler von Spectralbeobachtungen sind, gezeigt, dass die drei bekannten Wasserstofflinien bei C, F und h die 20., 27. und 32. harmonischen Schwingungszahlen zu einer und derselben Grundzahl sind, deren Wellenlänge = 0.131277 mm ist. In dem Absorptionsspectrum des Chlorchromsäuredampfes

(1) Compt. rend. 48, 791. — (2) Phil. Mag. [4] 41, 391; 42, 41; N. Arch. ph. nat. 42, 80.

sie 31 Linien in gleichen A  
659. harmonische zu einer C  
nsitätsverhältnisse der aufeinander  
Dampfs folgen, wie es sche  
— J. L. Soret (1) fügt  
lgende hinzu. Das Magnesium  
von drei grünen Linien (b  
ultravioletten Theil dieses  
n von ganz entsprechender  
ellenlängen der wenigst bre  
bilden die 20., 27. und 31. h  
103660. — Beim Cadmiumspe  
hes. Die Wellenlängen de  
im Verhältniß von 5 : 2, d  
niß von 27 : 20, die 10. Lin  
harmonische, während die 6.  
ht. Die 6. und 10. haben  
niß von 27 : 20.

coq de Boisbaudran (3) hat, daß die Zunahme der Temperatur der brechbareren Strahlen der am wenigsten brechbaren Strahlen vermindert. Darauf ist der Charakter der Spectra der Jod'schen Flamme und im elektrischen Licht (4) hat beobachtet, daß die blauen und rothen Strahlen stärker sind und dieser Eigenschaft verdankt, bei zunehmender Temperatur durchläßt, die rothen aber nicht, von Jod in Schwefelkohlenstoff.

**I. Arch. ph. nat.** 42, 82; **Phil. Mag.** 1, 887. — (3) **Compt. rend.** 33, 94. **Notes and Abstracts** 86; **Chem. News** 213.

Dichroismus, wenn man die gelöste Menge vermehrt; die alkoholische Lösung dagegen ist nur roth.

A. Weinhold (1) beschreibt eine einfache, nur bei Spectroskopen ohne Fernrohr anwendbare Methode, um die *Umkehrung der Natriumlinie* auch bei Lichtquellen von mäßiger Intensität zu zeigen. Es genügt zu diesem Zweck, die kochsalzhaltige Weingeistflamme zwischen das Auge und das Prisma zu bringen, so daß sie das ganze Spectrum deckt. Dieses erscheint dann um das von der Flamme ausgestrahlte Licht erhellt und deshalb die Natriumlinie um den ganzen Betrag der stattfindenden Absorption gegen die benachbarten Theile des Spectrums verdunkelt. Auf ähnliche Weise erreichte J. L. Soret (2) denselben Zweck, indem Er von einem Hofmann'schen Spectroskop von gerader Absehlinie das den Spalt und die Collimatorlinse tragende Rohr von den Prismen um 15 bis 20 cm entfernte und in den Zwischenraum die kochsalzhaltige Weingeistflamme brachte.

Umkehrung  
der Spectral-  
linien.

A. Cornu (3) hat durch sehr bemerkenswerthe Versuche nachgewiesen, daß eine ganz dünne Metaldampfschicht hinreicht, um eine *Umkehrung der Spectrallinien* hervorzubringen. Wenn man als positiven Pol einer Batterie von 50 Bunsen'schen Elementen eine Kohlenplatte mit kleinen Vertiefungen auf ihrer Oberfläche wählt, in eine solche Vertiefung ein Körnchen von dem zu untersuchenden Metall legt und demselben dann von oben her die als negative Elektrode dienende Kohlenspitze nähert, bis der Funken überspringt, und dann wieder auf 4 bis 5 mm entfernt, so erhält man einen Lichtbogen, der vermittelt einer Linse auf die Spectroskopspalte projicirt, die glänzenden Linien des betreffenden Metallspectrums zeigt. Stellt

(1) Pogg. Ann. 44, 321; Zeitschr. Chem. 1871, 478; N. Arch. ph. nat. 41, 63; Phil. Mag. [4] 41, 404. — (2) N. Arch. ph. nat. 41, 64. — (3) Compt. rend. 73, 332; N. Arch. ph. nat. 43, 85; Phil. Mag. [4] 43, 237.



man das Fernrohr scharf ein und nähert dann die Kohlenpitze wieder dem Metall, so werden die Linien zuerst verwaschen und bald erscheint in dem wenigst brechbaren Streifen eine feine schwarze, sich verbreiternde Linie. Dasselbe tritt dann nach dem brechbareren Ende fortschreitend auch bei anderen Linien auf. Bei folgenden Metalllinien konnte Cornu diese Umkehrung hervorbringen (die Zahl bedeutet die Wellenlänge  $\lambda$  in Milliontel Millimeter ausgedrückt) :

|           |                                     |                               |
|-----------|-------------------------------------|-------------------------------|
| Natrium   | Linie D                             | $\lambda = 589$               |
| Thallium  | grüne Linie                         | 535                           |
| Blei      | violette "                          | 406                           |
| Silber    | { grüne "                           | 546                           |
|           | { " "                               | 531                           |
|           | { violette "                        | 434                           |
| Aluminium | { violette "                        | } sw. $H_1$ und $H_2$ 396     |
|           | { " "                               |                               |
| Magnesium | { 8fache grüne Linie                | 518.8 (die wenigst brechbare) |
|           | { 8fache ultraviolette Linie bei L. | 893.8 (die wenigst brechbare) |
| Cadmium   | { grüne Linie                       | 509                           |
|           | { bläulich-grüne "                  | 480                           |
|           | { blaue "                           | 467.7                         |
| Zink      | { grüne "                           | 481                           |
|           | { " "                               | 472                           |
|           | { blaue "                           | 467.8                         |
| Kupfer    | grüne "                             | 510                           |

Eisen, Kobalt, Wismuth, Antimon und Gold konnten nicht zur Umkehrung gebracht werden, wohl aber alkalische Salze, namentlich Chlorverbindungen, vorzüglich Chloratrium ( $\lambda = 589$  und 422) und Chlorlithium ( $\lambda = 670$  und 458). — Die Erscheinung entsteht nach Cornu dadurch, daß auf einem sehr engen Raum unter der Kohlenpitze eine außerordentlich hohe Temperatur entwickelt wird und eine sehr reichliche Dampfbildung diesen Brennpunkt dauernd umgiebt. Die nach außen rasch abgekühlten Schichten dieses Dampfs verursachen die Absorption der im Centrum erzeugten Strahlen (1).

(1) Die Schlüsse, zu welchen Cornu sich bezüglich der Umkehrung der Strahlen der Sonne berechtigt glaubt, haben eine Discussion mit Janesen hervorgerufen (Compt. rend. 88, 482, 546, 798).

A. Lallem and (1) hat eine physikalisch sehr interessante Arbeit veröffentlicht über die *Beleuchtung durchsichtiger Körper*, welche in Richtungen senkrecht zum beleuchtenden Lichtstrahl beobachtet wird. Die Stärke dieser Beleuchtung ist für verschiedene Stoffe sehr verschieden an Intensität und Farbe und, wenn das einfallende Licht polarisirtes ist, bei allen Körpern in der Polarisationsebene ein Maximum, senkrecht dazu ein Minimum. Zu den beleuchtungsfähigsten Körpern gehört Collodium, zu den mindest beleuchtungsfähigen Quarz (Bergkrystall), Steinsalz, Kalkspath. Der Beleuchtungscoefficient hängt von der chemischen Natur, Molekularconstitution und dem Brechungsverhältniß ab. Salze, welche durch Auflösung in Wasser dessen Brechungsverhältniß erhöhen, vermehren noch mehr seine Beleuchtungsfähigkeit. Die aus dem Petroleum gewonnenen Kohlenwasserstoffe illuminiren sich um so mehr, je größer ihre Dichte und ihr Brechungsindex ist. — Für nicht fluorescirende Körper ist das seitliche Licht immer vollständig polarisirt und in der Richtung senkrecht zur Polarisationsebene von der Intensität = 0. Die Beobachtung lehrte aber, daß nur äußerst wenige Körper ganz frei von Fluorescenz sind, daß die meisten, auch z. B. Kronglas und Flintglas, eine farbige Fluorescenz zeigen. Diese Fluorescenz ist entweder eine *isochromatische*, d. h. von gleicher Farbe mit dem erregenden Strahl und kann in diesem Falle durch den betreffenden homogenen, aus dem Spectrum auf gewöhnliche Weise ausgesonderten Strahl hervorgerufen werden; oder sie ist eine *hypochromatische*, mit Verminderung der Brechbarkeit verbundene, welche aber nur durch Concentration der ultravioletten Strahlen hervorgerufen werden kann. — Bei Chlorophyll wurde die allgemein gültige Thatsache, daß der Absorptionsverlust

Beleuchtung,  
Absorption  
und Fluores-  
cenz.

(1) Ann. chim. phys. [4] 22, 200.

Beleuchtung,  
Absorption  
und Fluores-  
cenz.

des durch einen Körper gegangenen Lichtes gerade von der zur seitlichen Beleuchtung und zur Fluorescenz aufgewandten Strahlenmenge herrührt, besonders evident für die zwischen B und C des Chlorophyllspectrum absorbirten rothen Strahlen nachgewiesen, die in seinem Fluorescenzspectrum vorherrschen. — Das schwefels. Chinin, Uranglas, saures chroms. Kali, Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff löschen das Fluorescenzlicht des Chlorophylls nicht aus; dagegen löscht Chlorophyll die Fluorescenz des Chinins ganz und die des Uranglases größtentheils aus und verhindert die Umwandlung des löslichen Schwefels in unlöslichen, welche die brechbarere Hälfte des Spectrums (von F an) in jener Lösung hervorruft. — Normal zur Polarisationssebene des einfallenden Lichtes zeigen fast alle isochromatisch fluorescirenden Körper ein von Weiß nicht merklich verschiedenes Licht. Das Verhältniß seiner Intensität zu der Maximalintensität des seitlichen Lichtes (welche parallel zur Polarisationssebene stattfindet) wurde gefunden : bei Collodium = 0·07, Aethylalkohol = 0·16, Amylalkohol = 0·34, Schwefelkohlenstoff 0·60. Diese Verhältnisse leiden bei der geringsten Verunreinigung beträchtliche Veränderungen und könnten wohl, da ihre Bestimmung mittelst des Lallemand'schen Apparates sehr einfach ist, als Indicationen für die Reinheit der Stoffe dienen. — Höchst interessant sind die Verhältnisse, welche bei Körpern zu beobachten sind, welche in Rohrzuckerlösung die Polarisationssebene drehen, doch muß dieserhalb auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

J. Tyndall (1) hat in einem Vortrage in der Royal Institution die optischen Eigenschaften des von einem Lichtstrahl durchdrungenen *Staubs und Rauchs* vorgeführt. Der beleuchtete Cylinder giebt polarisirtes Licht aus. Bei Staub findet das Maximum der Polarisation in Richtungen

(1) Pharm. J. Trans. [3] 3, 4, 27, 46.

senkrecht zum Strahl statt, bei Rauch dagegen schief zum Strahl, wobei die Richtung von der Dichte des Rauchs abhängt. Der Vortrag bespricht in seinem weiteren Verlauf besonders die Mittel, um Staub und Rauch vom Eintritt in die menschliche Lunge und in das Blut bei Wunden zu verhindern.

Beleuchtung,  
Absorption  
und Fluores-  
cenz.

H. Morton (1) hat gefunden, daß Curcumatinctur, Asphaltlösungen, Petroleum und Chlorophyllauszug in sehr verdünntem Zustand sämmtlich dieselbe *blaue Fluorescenz* zeigen, wie die sauren Chininsalze, von continuirlichem Spectrum, worin die brechbaren Strahlen vorherrschen. Daß dieselben Lösungen concentrirt sehr lebhaft in anderen Farben fluoresciren, rührt nach Ihm von Absorption in den (stets gefärbten) Flüssigkeiten selbst her, indem das Spectroskop nie Verstärkung der scheinbar hervortretenden Strahlenpartieen, sondern nur Absorption anderer Theile nachwies. Das in festem Zustand stark fluorescirende salpeters. Uranoxyd verliert diese Eigenschaft in Lösung gänzlich.

Nachtragend zum vorjährigen Bericht sei erwähnt, daß L. Schön n (2) Seine Wahrnehmungen über *Blattgrün und Blumenblau* mitgetheilt hat. Er fand im alkoholischen Auszug grüner Blätter bei der spectroskopischen Untersuchung immer nur drei Absorptionsstreifen, während Hagenbach (3) in frischer Lösung deren sechs nachgewiesen hat. Doch hat Er zuerst bemerkt, daß der Absorptionsstreifen im Roth in der Mitte etwas Licht durchläßt, sich also eigentlich aus zwei Streifen zusammensetzt. Beim Durchgang des Lichtes durch frische Blätter wurde anfangs nur der rothe Streifen, bei fortgeschrittener Vertrocknung und Vergilbung das ganze Spectrum der alko-

(1) Sill. Am. J. [2] 2, 198 u. 355; Chem. News 24, 77, 171, 291; Phil. Mag. [4] 42, 393. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 9, 327. — (3) In der Jahresber. f. 1870, 171 angezeigten Arbeit.

ischen Lösung gesehen, woraus  
 es, daß das Lösungsmittel die Ei-  
 genschaft nicht ändert, indem ganz fi-  
 nien enthaltene Wasser durch-  
 me haben. Frémy's (1) An-  
 em gelben und einem blauen  
 in modificirt, daß das Chloro-  
 ischer Hinsicht eine geringe Ver-  
 n ein neuer Absorptionsstreifen  
 s goldgelbe Filtrat des mit N-  
 oholischen Auszugs zeigt zwei Ab-

Mitte des Streifens im Roth, ein  
 i Banden im Roth und Orange  
 lorophylllösung entsprechend. I-  
 ogene blaue Farbstoff von Hy-  
 gt drei Absorptionsstreifen, sämt-  
 lichen des Blattgrüns gelegen  
 re roth gefärbt, läßt die Lösun-  
 rothes Licht durch, in dünnere  
 spectrum vom violetten Ende her  
 ites Absorptionsband rechts von  
 fortgesetzter Verdünnung gleich

Die Rückseite der meisten grünen

Handspectroskop betrachtet,  
 und hat, ein continuirliches  
 ie die dem Chlorophyll eigent-  
 iger. Die Helligkeit war etwa  
 sprechenden Theile eines von we-  
 actrums, aber von fast gleicher  
 theilung.

E. Gerland und N. W. P. R.  
*Chlorophyll und einige seiner*

(1) Jahresber. f. 1860, 533. — (2) J.  
 h. ph. nat. 41, 430. — (3) Pogg. A.  
 h. néerland. 3.

Die Spectra der verschieden wurden nach J. Müller's zur Anschauung gebracht. Die des modificirten (2) Chlorophylls [a]genbach überein und wiesen obachtete Theilung des Streifens pfung der frischen alkoholischen schlag von modificirtem Chloro-Aldehydgeruch wahrgenommen, ls modificirtes Chlorophyll durch n entstehe. Die Resultate der chung von festem Chlorophyll, n, sowie des von Filhol erber welche graphische Darstelndet man weiter unten in dem ssende Abhandlung Gerland's.

T. E. Thorpe (4) haben die *it des Tageslichts während der* Dec. 1870 zu Catania beobachtet. vergehenden Tagen angestellten len chemischen Intensität auch für Lissabon gefundene Gesetz lie chemische Gesamtintensität g der Sonne über den Horizont tungen während der Finsternisse, ener Gröfse direct proportional ung ist; d. h. nennt man  $J'$  die tät des Tageslichtes im Augen- tuck  $S'$  der Sonnenscheibe unver-

Übersichtliche  
Wirkungen  
des Lichts.

- (2) So benannt von Stokes, Pogg. d durch einen hellblauen Streifen im rakterisirt; siehe Hagenbach, Pogg. er Abhandlung S. 284 steht *Reduction*, Lond. R. Soc. Proc. 1870, 511; Phil. aber. f. 1870, 160.

istert ist,  $J$  diejenige Intensität, die im Augenblick stattfinden würde, wenn die Fläche, also ihre volle Fläche  $S$

$$\frac{J'}{J} =$$

Die chemische Intensität  $J$  steigt von einem gewissen Stadium an bis zur Totalität langsam und allmählich fortschreitende *Gesamtintensität*. Die Bedeckung eines stark wirkenden Körpers durch den Mond herrührt.

Gestützt auf die Thatsache, dass die Absorption eine erhöhte Activität bedingt, *Einwirkung des Lichtes* auf die chemische Wirkung, indem Er aus dem Satze, dass die Moleküle aus zwei Atomen bestehen, folgert, dass die Moleküle durch das Licht geschlossen werden, eine erhöhte Activität bedingen. Wenn die Annahme richtig, so musste freilich die Wirkung wärmelosen Strahlen sein, da sie sich nicht ausdehnen, nicht ausdehnen, nicht contrahiren. Die Beobachtungen mit dem Thermometer analog construirten Apparaten bestätigen diese Voraussicht. Die Wirkung der Wärmewirkung auf verschiedene Substanzen bleibt außer der gegebenen Erklärung übrig, dass die von Mellor beobachteten Thermoskulpturen in einem wärmenden, chemischen Theil mangelhaft sind, der vielleicht zufällig die Wärme nicht absorbirte. Weitere Untersuchungen werden diese Frage entscheiden.

(1) Pogg. Ann. 144, 213; N. Chem. [2] 4, 231; Phil. Mag. [4] 44

Ueber die *Lichtempfindlichkeit der Silberhaloïdsalze und den Zusammenhang von optischer und chemischer Lichtabsorption* hat C. Schultz-Sellack (1) folgende Resultate gefunden: 1) Die Curve der chemischen Intensität des Spectrums für Chlor-Knallgas, welche die relative chemische Wirkung angiebt, die die verschiedenen Farben bei vollständiger Absorption ausüben, verläuft anders als die Curve, welche die Beobachtungen von Bunsen und Roscoe (2) direct wiedergiebt, und schließt sich wahrscheinlich mehr der Wärmeintensitätscurve an. 2) Die Lichtempfindlichkeit durch die photographische Erregung bestimmt, erstreckt sich beim Chlorsilber vom Ultraviolett bis  $\frac{2}{3}$  HG (3), beim Jodsilber bis  $\frac{1}{8}$  GF, beim Bromsilber bis  $\frac{4}{8}$  GF, beim Jodbromsilber und Jodchlorsilber bis über E hinaus. 3) Die Dunkelfärbung der dem Spectrum ausgesetzten Silberhaloïdsalze findet beim Chlorsilber innerhalb der Ausdehnung der photographischen Erregbarkeit statt; wahrscheinlich auch bei den übrigen Haloïdsalzen. 4) Bei den Silberhaloïdsalzen ist die Lichtabsorption stets mit chemischer Zersetzung verknüpft. Eine merkliche Lichtabsorption üben die Silberhaloïdsalze auf das Spectrum nur innerhalb der angegebenen Grenzen der photographischen Erregbarkeit aus. 5) Es wird nur ein kleiner Theil des absorbirten Lichtes in Chemismus umgesetzt; dieser Bruchtheil ist für verschiedene Farben verschieden, ist aber (nach 2) niemals gleich Null. 6) Eine dünne Jodsilberschicht absorbirt das Licht, welches brechbarer ist als G, sehr stark, das Licht zwischen G und  $\frac{1}{8}$  GF nur schwach,

(1) Pogg. Ann. 143, 161; Deutsch. ch. Ges. Ber. 4, 210; Berl. Acad. Ber. 1871, 56; Sill. Am. J. [2] 3, 457; N. Arch. ph. nat. 41, 65; Phil. Mag. [4] 41, 549; Zeitschr. Chem. 1871, 381. — (2) Jahresber. f. Physik von Fr. Zammer f. 1857, 158; Jahresber. f. 1857, 37. — (3) Dies bezeichnet den Punkt des Spectrums, welcher um den angegebenen Bruchtheil des Abstandes beider Linien von der zuerst genannten entfernt ist.



ist aber photographisch stark. Wenn auf Jodsilber wirkt das durch eine dünne Jodsilberschicht wirkende nähernd homogene Licht, so wird die Färbung durch die Temperatur vergrößert. Wenn sich das Licht erstreckt bis in das Roth des Spectrums, so wird die Färbung der stärker brechbaren Strahlen stärker. Die Strahlen haben nur insofern eine Wirkung, als sie auf lichtempfindlichen Substanzen Strahlen absorbieren.

Der Beobachter hat seine Erfahrungen in drei Gesetze (1) durch die Untersuchung der mechanischen Veränderung der Dichte, deren Resultate Er folgendes gefunden hat: 1) Chlor-, Brom- und Jodsilber sind in einem Dissociationszustand vor der Bildung von Chlor und Brom. 2) Wenn die chemische Verbindung klein ist, wenn die chemische Verbindung durch Gegenwart von Wasser verhindert ist, erfahren die Verbindungen eine ungleiche Zertheilung; bei Gegenwart von absorbirenden Stoffen ist die Zertheilung durch ein festes Einschließen, Ueberziehen oder eine andere Weise verhindert. 3) Bei der Untersuchung der Jodsilberschicht wird eine Reihe von Farben, die entstehen, anzunehmen sind; kann das Jodsilber auf einer Unterlage eine ungleiche Vertheilung mit denselben

nungen erhalten werden, durch schnelle Fällung oder durch langsames Auflösen der gefällten Schicht. 5) Das Verhalten des Jodsilbers bei Jodüberschuß kann zur Herstellung von photographischen Bildern benutzt werden, welche als *mechanische Jodsilberbilder* bezeichnet werden. Dieselben sind in unterschwefligs. Natron löslich. 6) Die *chemischen Jodsilberbilder*, erzeugt auf einer mit Silberlösung befeuchteten Jodsilberschicht oder auf einer Unterlage von Silber, bestehen in den vom Licht getroffenen Theilen aus Silberjodür, welches in unterschwefligs. Natron unlöslich ist. Das *chemische* Jodsilberbild besitzt auch nach dem Fortschaffen des löslichen Jodsilbers die photographische Entwicklungsfähigkeit, welche das *mechanische* Bild überhaupt nicht zeigt. 7) Der photographische Entwicklungsproceß ist wesentlich mit chemischer Zersetzung verknüpft: eine äußerst dünne Oberflächenschicht von Silbersubjodür, -bromür oder -chlorür übt die eigenthümliche Anziehung auf nascirende Silber- und Quecksilbertheilchen aus. 8) Das photographische Entwicklungsvermögen für Quecksilber zeigen auch die Kupferhaloidsalze auf einer Kupferunterlage (1).

Die durch feine mechanische Zertheilung hergestellten Jodsilberplatten gaben Schultz-Sellack Veranlassung zu einigen Beobachtungen und Bemerkungen (2) über die *Färbung trüber Medien* und die *sog. farbige Photographie*. Die erwähnten Schichten, welche bei dauernder Lichtwirkung immer feiner zertheilt werden, zeigen in der Durchsicht nach einander die Farben Braun, Roth, Grün, Blau, Grauweiß. Ihr Wechsel, sowie der Umstand, daß sie sich ändern, wenn man die Luft in den Zwischenräumen durch Wasser oder Firniß ersetzt, zeigt, daß man es nicht mit Dicken-Farben, sondern mit Beugungsfarben zu thun

(1) Vgl. hiermit Lea's Theorie der photochemischen Action Jahresber. f. 1867, 109. — (2) Pogg. Ann. 143, 449; N. Arch. ph. nat. 43, 410.

Wenn man die Jodcollodiumschicht vor dem Einstrahlen in das Silberbad nicht zu stark eintrocknen läßt, um man eine Jodsilbercollodiumschicht erhalten, welche im reflectirten Licht prächtige, bei wachsendem Einstrahlwinkel, sowie durch Dauer der Lichteinwirkung in der brechbaren übergehende Farben zeigt. Die Farben, welche bei der sogenannten farbigen Photographie nach dem Verfahren von Becquerel(1) und von Poitevin(2) auf gebräuntem Chlorsilber sich bilden, haben wahrscheinlich denselben Ursprung. Die Abbildung der identischen Gegenstände kann scheinbar auch mit der Jodsilberschicht erhalten werden, welche in der That nur für Indigblau und Violett des Spectrums empfindlich ist, vermöge der verhältnißmäßig hohen Intensität des violetten Lichtes, welches durch ein rothes, grünes und blaues Glas hindurch geht; doch zeigt die Jodsilberschicht meist nur einzelne Farben der Folge in der Reinheit, wie dies durch Niépce de St. Victor(3) bestätigt ist, von der photochromischen Chlorsilberschicht be-

stätigt ist. Die plötzliche Farben- und Durchsichtigkeitsänderung des Jodsilbers, welche Wernicke(4) beobachtet zu haben behauptet, wird von Schultz-Sellack(5) bestritten, welcher einen allmähigen Farbentübergang gefunden hat und die Beobachtung des andern auf das oben angeführte Resultat bestätigend ist. Der Dissociationszustand des belichteten Jodsilbers ist.

Die Anwendung von Eiweiß- und Tanninschichten in der Photographie führt derselbe Beobachter(6) auf ihre Eigenschaften, die Oberfläche der Platten rein und vollkommen benetzbar zu erhalten, zurück, entgegen der Ansicht von Vogel(7), der dieselben nur als Jodabsorbenten

(1) Jahresber. f. 1854, 197. — (2) Jahresber. f. 1865, 278. — (3) Jahresber. f. 1851, 308; f. 1852, 212. — (4) Oben S. 152. — (5) Pogg. Ann. 144, 381. — (6) Pogg. Ann. 148, 171. — (7) Jahresber. f. 1865, 280.

für wirksam hält. Eine getrocknete Schicht von Eiweiß, Gummi, Tannin oder Pflanzenextracten verhält sich gegen Feuchtigkeit gerade so wie eine ganz frisch gereinigte Glasfläche oder ein frisch gespaltenes Glimmerblatt; d. h. der Wasserdampf schlägt sich auf ihnen nicht in Bläschen oder Tröpfchen, sondern in ganz gleichförmig benetzender Schicht nieder, so daß eine mit Eiweißlösung überzogene Platte nach dem Behauchen Newton'sche Farbenringe zeigt.

Chemische  
Wirkungen  
des Lichts.

L. Moschini (1) hat gefunden, daß das *Olivenöl* durch das *Sonnenlicht* vollkommen entfärbt wird. Ein Parallelversuch mit zwei Portionen desselben Oels, von denen die eine einen Monat lang offen dem Licht ausgesetzt, die andere in dunkeler Flasche verschlossen war, gab folgende Farbenreactionen :

|                        |                        |                |              |
|------------------------|------------------------|----------------|--------------|
| Durch Einwirkung von : | Schwefelsäure,         | Salpetersäure, | Aetznatron   |
| wurde unentfärbtes Oel | grünlich               | grünlich       | hellgelblich |
| „ entfärbtes Oel       | schmutzig-röthlichgelb | weiß           | weiß.        |

Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd wirkte auf beide gleich, d. h. machte sie binnen zwölf Stunden erstarren. Das entfärbte Oel nimmt leicht das Fuchsin an und färbt sich roth; hiernach wird die Anwendbarkeit des Jacobsen'schen Verfahrens (2) zur Erkennung freier Fettsäuren hinfällig; sowie man denn auch das Olivenöl nicht mehr mit Sicherheit durch die Einwirkung von Schwefelsäure, Salpetersäure und Aetznatron unterscheiden kann.

Wenn das Sonnenlicht noch länger (zwei bis drei Monate) auf das Olivenöl eingewirkt hat, verliert dieß selbst die Fähigkeit, durch salpetersaures Quecksilberoxyd zum Erstarren gebracht zu werden. Es blieb in Berührung damit 14 Tage flüssig und färbte sich röthlichgelb; zugleich

(1) Gazz. chim. ital. 1871, 508. — (2) Jahresber. f. 1866, 827.

Chemische  
Wirkungen  
des Lichts.

färbte es blaues Lackmuspapier. und nach das Olein dem Elaïdin Säuren entstehen, welche dem C Geschmack ertheilen.

Ueber die *Einwirkung des phyll* liegen mehrere Arbeiten vor von dem Princip aus, daß nur einem Medium chemisch wirksam sich seine nur mittelst des The meßbare mechanische Intensität, d Kraft seiner Bewegung, in mecha Er zieht aus den von W. Pfeff stellten Versuchen (2) über die grünen Blättern durch verschiede den Schlüssen dieser Beobachter stehende Resultat, daß auf Chlor allen Strahlen gleicher mechanisc die wirksamsten sind, welche von ständigsten absorbiert werden. Das birt nach Lommel's Beobachtun B und C und im Violett; die dre den nicht gesehen. Zur Demonst Absorptionerscheinungen anderer löslicher Farbstoffe empfiehlt der gefärbte Gelatinblättchen.

E. Gerland (4) hat im we besprochenen Arbeit (5) die versch *wirkung des Lichtes auf Chloro*; Er fand, daß eine frische alkob ihre prachtvoll grüne Farbe den

(1) Schriften d. phys.-med. Ges. zu Erl 568. — (2) Sachs, Arbeiten d. botan. Inst. — (3) Pogg. Ann. 148, 656; Sitzungsber. lang. Hest 3, 105. — (4) Pogg. Ann. 1 resber. S. 176.

ausgesetzt bereits nach 5 Minuten ändert, nach 10 Minuten olivenfarbig, 15 Minuten braun und nach einer Stunde hellgelb wurde und dann keine Spur von Fluorescenz mehr zeigte. Die Absorptionsstreifen des Spectrums wurden hierbei allmählig undeutlicher, heller und schmaler und verschwanden in der Reihenfolge ihrer Intensität, also der erste zuletzt. Nach achttägiger Insolation war die Lösung fast farblos, in dickeren Schichten bräunlichgelb und im Spectrum identisch mit dem gelben von Filhol(1) erhaltenen Stoff. Die bräunlichgrüne Lösung von Chlorophyll, welche mehrere Wochen lang in der mäßigen Helle eines Glasschranks gestanden hatte und welche Gerland *halb-modificirt* nennt, verfärbte sich der Sonne ausgesetzt viel langsamer, als frisches. Nach 22 stündiger Insolation war die Lösung braun mit einem Stich in's Grüne. Der dritte Absorptionsstreifen war schon nach wenigen Stunden verschwunden, die anderen verblassten, so daß nach drei Tagen auch der erste nur noch bei dicken Schichten wahrnehmbar war. Das vollständig modificirte Chlorophyll verblasste, ohne eigentliche Verfärbung, sehr langsam. Nach 40 tägiger Bestrahlung durch Sonnen- oder Tageslicht war die Fluorescenz und der erste Absorptionsstreifen noch nicht völlig verschwunden. Die ätherische Auflösung des frischen Chlorophylls, deren Spectrum in der Intensität der Absorptionsstreifen kleine Unterschiede gegen die alkoholische zeigte, änderte ihre Farbe langsamer, als jene, nach anderthalbstündiger Insolation war die Farbe etwas dunkler geworden; weiterhin wurde sie rascher braun und näherte sich, wie auch das Spectrum, dem halbmodificirten Chlorophyll. Festes Chlorophyll aus alkoholischer oder ätherischer Lösung auf Papier niedergeschlagen verblasst sehr rasch und vollständig im Sonnenlicht, langsamer im diffusen Tageslicht.

(1) Jahresber. f. 1868, 789.

Aetherische Auflösung von Platin in ihrem Verhalten identisch mit der alkoholischen Lösung des nach dem gleichen Stoffe (2) verblasste bei genügender Beständigkeit, bis sie wasserhell wurde und keine Fluorescenz mehr zeigte. Aus diesem Verhalten aus dem chemischen Verhalten des Sauerstoffs zieht Gerland folgende Resultate der Verfärbung und Modification des Chlorophylls zweien seine Verhältnisse ausgesetzt: der chemischen Wirkung des Sauerstoffs auf seine Theilchen und der einwirkenden Lichtschwingungen. Die Wirkung beider nöthig, um das Chlorophyll zu zerstören. In der Dunkelheit sowohl als in Gegenwart des Sauerstoffs verändert es sich nicht. Eine verdünnte Chlorophylllösung mit Luft vermischt Sauerstoff mit ihr in Verbindung tritt sich zu modificiren. Genügendes Licht dieses Processes und veranlaßt das Licht läßt die Oxydation vor sich gehen, welche das eigentliche Wesen des Chlorophylls zerstört.

Die fernere Untersuchung ergab, dass die Wirkung ausgelöschten Strahlen sind, dass die Arbeit verbraucht werden; dass durch alle Strahlen verfärbt, dass die Dicke von einigen Millimetern im Gegensatz zu Hagenbach (3), die Beobachtung mit Schönn (5) das Absorptionsspectrum des festen Chlorophylls.

(1) Nach Frémy, Jahresber. f. 1860, 790. — (3) Jahresber. f. 1870, 172. — Siehe oben S. 177.

Chemische  
Wirkungen  
des Lichts.

gelösten übereinstimmend. Die gänzlich abweichende Beobachtung Müller's (1) wird aus den Versuchsumständen genügend erklärt. Das Gefäßsystem der Blätter, welche im durchgehenden oder reflectirten Licht betrachtet werden, beeinflusst das Aussehen des Spectrums etwas. Im Uebrigen ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, daß das Chlorophyll in den Blättern von dem der alkoholischen oder ätherischen Lösung verschieden sei. — Die Assimilationsthätigkeit (Kohlensäurezerlegung) in den Pflanzen ist im gelben Lichte, selbst bei vorausgesetzter gleicher mechanischer Intensität, bei weitem am stärksten. Hieraus und aus einem vorher ausgesprochenen Resultat folgt, daß die Anwendung des von Lommel (2) aufgestellten Satzes auf Pfeffer's Assimilationsversuche nicht so direct statt- haft ist, insofern die chemische Arbeit des Lichtes nicht ausschließlich in Kohlensäurezerlegung, sondern auch in Verfärbung und Oxydation besteht.

K. Vierordt (3) hat Seine hier (4) schon charakterisirte, seitdem in einer besonderen Schrift (5) dargelegte Methode der Messung der Lichtabsorption angewandt zur *quantitativen Bestimmung von Farbstoffen*. Das Verhältniß der Spaltbreiten, wobei die durch das zu untersuchende Medium gegangenen Strahlen mit den durch die frei bleibende Spalthälfte gegangenen Strahlen desselben Spectralbezirks gleiche Intensität zeigen, giebt den Exstinctionscoefficienten  $E$  (6) dieses Mediums. Bezeichnet  $A$  den

Quantitative  
Spectral-  
analyse.

(1) Siehe oben S. 178. — (2) Siehe oben S. 186. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 327; Nachtrag hierzu daselbst 519; Zeitschr. Chem. 7, 500; Phil. Mag. [4] 41, 482; Sill. Am. J. [2] 2, 138; Bull. soc. chim. [2] 18, 96. — (4) Jahresber. f. 1870, 171. — (5) Vierordt, Anwendung des Spectralapparates zur Messung und Vergleichung der Stärke des farbigen Lichtes, Tübingen, Laupp. — (6) Nach Bunsen und Roscoe (Pogg. Ann. 101, 238) wird der Exstinctionscoefficient defnirt als der negative Logarithmus der Lichtstärke, welche nach Durchstrahlung einer 1 cm dicken Schicht des absorbirenden Mediums übrig bleibt.



Quantitative  
Spectral-  
analysis.

Absorptionscoefficienten des Farbstoffs, dessen Lösung dieses Medium bildet, für den betreffenden Spectralbezirk,  $C$  die Concentration derselben, so ist  $C = A \cdot E$ . Es ist daher bei jedem Farbstoff für eine einzige bekannte Concentration  $C'$  der Exstinctionscoefficient  $E'$  zu bestimmen, um die Constante des betreffenden Farbstoffs  $A = C' : E'$  zu erhalten, vermöge welcher dann für jede beliebige Lösung durch Messung von  $E$  die Concentration  $C$  gefunden werden kann. Da das Verhältniß  $C : E$  nur innerhalb einer gewissen Breite der Concentrationsvariationen constant ist, so kann man den Werth desselben nur für eine einzige sehr verdünnte Lösung bestimmen und dann die zu untersuchende Lösung durch bekannte Mengen des Lösungsmittels auf einen ähnlichen Grad der Verdünnung bringen, ehe man dessen  $E$  mißt. In diesem Falle ist obige Formel streng richtig.

W. Preyer (1) betont Seine Priorität bezüglich des Princip der Methode, aus dem Grade der Verdunkelung eines Spectralabschnittes durch einen transparenten Farbstoff die Menge dieses letzteren zu bestimmen (2), was von Vierordt (3) bezüglich des Princip bereitwillig zugestanden wird, während die Praxis der Methode eine ganz verschiedene sei.

H. Schiff (4) macht gelegentlich der vorstehend besprochenen Mittheilungen darauf aufmerksam, daß Er schon 1863 eine auf anderem Princip beruhende quantitative spectralanalytische Methode beschrieben habe (5). Ihre Anwendbarkeit beschränkt sich auf Farbstoffe, die bei einer gewissen Verdünnung scharf begrenzte dunkle Zonen deutlich hervortreten lassen, welche erst bei sehr weitgehender Verdünnung wieder verschwinden: Bei mittlerer Tem-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 404. — (2) Jahresber. f. 1866, 737. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 457. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 474; Bull. soc. chim. [2] 18, 97. — (5) In der Jahresber. f. 1863, 411 besprochenen Arbeit.

peratur und einer Schichtendicke von 1 cm zeigt essigsau- Quantitative  
Spectral-  
analyse.  
res Rosanilin in Lösung von 1 : 45000 zwischen D und E eine scharf begrenzte dunkle Zone, zu welcher sich bei 1 : 80000 eine zweite schmalere bei F gesellt. Die erstere Zone wird bei 1 : 200000 schon ziemlich blass, ihre Spuren lassen sich aber bis 1 : Million verfolgen. Rosanilin-nitrat zeigt das Band zwischen D und E bei 1 : 20000 und bis zu 1 : 400000 wahrnehmbar. In Wasser nicht lösliches Anilinblau gab bei 1 : 25000 ein auf das ganze Gelb sich erstreckendes Absorptionsband, welches bei 1 : 75000 schon sehr schmal wird und bei 1 : 300000 verschwindet. Cyanin (Chinolinblau) giebt bei 1 : 12000 eine dunkle Zone zwischen D und E, deren letzte Spuren bei 1 : 500000 verschwinden. Bei Blutroth liegt die Grenze der Empfindlichkeit bei 1 : 1400000. — Hat man in dieser Weise für die reinen Farbstoffe bestimmt, bei welcher Verdünnung die Spectralreaction zuerst deutlich auftritt, und vergleicht damit, bei welcher Verdünnung ein zu prüfendes Präparat die gleiche Reaction giebt, so hat man in einer etwaigen geringeren Verdünnung ein Maass für den relativen Gehalt an wirklich färbender Substanz, und ein Gehalt an fremdartigen nicht färbenden Substanzen kann hiermit annähernd bestimmt werden.

A. Forster (1) widerlegt die Behauptung Wyrou- Phosphores-  
cenz.  
boff's (2), dass die *Fähigkeit des Flussspaths beim Erhitzen zu phosphoresciren* von der beigemengten färbenden organischen Substanz abhängt, theils an den Wyrouboff'schen Beobachtungen selbst, theils durch die unbestreitbare, von ihm auf's Neue bestätigte Thatsache, dass man Flussspäthen, deren Phosphorescenz durch zu starke Erwärmung zerstört worden ist, dieses Vermögen durch einige Entladungen einer Leidener Flasche wieder ertheilen kann.

(1) Pogg. Ann. 143, 658. — (2) Jahresber. f. 1866, 957.

Drehung der  
Polarisations-  
ebene.

O. P o p p (1) hat gefunden, daß das *Ricinusöl* zu den die Polarisationsebene des Lichtes drehenden Körpern gehört. Das molekulare Drehungsvermögen wurde  $= 12^{\circ}15$  gefunden, leider zu klein, als daß es mit Sicherheit zur Erkennung von Verfälschungen dienen könnte. Eben so constant wie diese Eigenschaft zeigten alle Handelssorten dieses Oels einen unveränderlichen Stickstoffgehalt, so daß die Vermuthung nahe liegt, daß dasselbe ein Alkaloid enthält, welches das Drehungsvermögen, sowie die physiologischen Wirkungen bedingt (2).

(1) N. Arch. pharm. 145, 288. — (2) Diese Vermuthung findet ihre Bestätigung durch die Untersuchungen von Tuson Jahresber. f. 1864, 457; f. 1870, 877.



# Unorganische Chemie.

---

Zur Demonstration der *Diffusionserscheinungen der Gase* in Vorlesungen, kittet F. Wöhler (1) auf den oberen Theil der Diffusionsröhre eine poröse Thonzelle, wie sie zu galvanischen Säulen dient. Selbst in ein Meter langen Röhren steigt nach dem Füllen derselben mit Wasserstoff aus dem untergesetzten Wassergefäße die Flüssigkeit beinahe bis zur Thonzelle. Stülpt man über letztere eine Glasglocke und verdrängt aus dieser die Luft mit Wasserstoffgas, so beobachtet man alsbald aus der untern Mündung, der mit Luft gefüllten Glasröhre, welche in eine Wanne taucht, die zweckmässig durch Indigo gefärbtes Wasser enthält, eine lebhafte Gasentwicklung, indem Wasserstoff in die Röhre diffundirt. Diese Gasentwicklung ist jedoch nur von kurzer Dauer, da sich bald ein Gleichgewichtszustand herstellt. Entfernt man in diesem Augenblicke die Wasserstoffglocke, so erhebt sich sogleich eine blaue Flüssigkeitssäule in der Röhre, indem nun Diffusion des Wasserstoff- und Luftgemenges in reine Luft eintritt.

Vorlesungsversuche.  
Diffusionserscheinungen.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 10; Bull. soc. chim. [2] 15, 27.

Redpoker  
Flammen.

V. Wartha (1) beschreibt eine Vorrichtung des abwechselnden Brennens und zur Herstellung umgekehrt soll sich von dem von Kekulé (3) zu demselben Zwecke durch größere Einfachheit und In die untere Oeffnung eines ausser bei Petroleumlampen gebräuchlich durchbohrter Kork eingepaßt, in von ungefähr zwei bis drei mm Entfernung von fünf bis sechs Metallrohr (am besten ein Korkbohrung befestigt ist. Die Glasröhre gezogen, mit der Gasleitung verwendete Gas so regulirt, daß die drei Zoll Höhe besitzt. Stülpt man die Flamme den gut passenden Cylinder hahn vollends auf, so erlischt die durch den erzeugten Zug einströmende wenig leuchtender Flamme weit das aus der oberen Cylinderöffnung mit einer Schutzkappe von Kupfer strömende Gas ebenfalls an, so umgekehrt den umgekehrten Proceß. Dreht man langsam den Gasdet die Flamme an der Cylinderöffnung wandert zur Gasöffnung. Dieser Sicherheit beliebig oft wiederhol zweckmäßig, die ausgezogene Spitze ganz wenig dem Luftbrenner beizuzuneigen, während des Brennens zukehren. Um die Luftflamme zu

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 91.

— (3) Jahresber. f. 1870, 196.

Reciproke  
Flammen

Rußen zu bringen, führt man flüssige oder feste Kohlenwasserstoffe mittelst Asbest in sie hinein; um dieselbe zu färben klopft man unter dem Luftzuströmungsrohr Flanellstückchen, welche mit gewissen Salzen imprägnirt sind. — Führt man während des Brennens der Luftflamme unten durch das Metallrohr eine zwei mm weite Glasröhre, an welcher ein zwei cm hohes Flämmchen brennt, so brennt dieses innerhalb des Luftmantels, während es verlöscht, wenn man die Röhre höher schiebt (1).

Auch Himes (2) hat einen Apparat zur Demonstration umgekehrter Flammen angegeben. Ein Argandlampencylinder von 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Fuß Länge ist an seinen beiden Enden mit durchbohrten Korken versehen, so daß oben Wasserstoff und unten Sauerstoffgas eintreten und das überflüssige Wasserstoffgas unten ausströmen kann. Der Cylinder wird erst mit Wasserstoff gefüllt, dieser an der unteren Oeffnung des Cylinders entzündet und nun der untere Kork unter Einströmen des Sauerstoffs eingesetzt. Sogleich verlöscht der Wasserstoff und eine Sauerstoffflamme brennt nun im Centrum des Cylinders. Auch Luft oder Chlor kann in diesem Apparate verbrannt werden.

Tönen reci-  
proker Flam-  
men.

Um das Tönen der reciproken Flammen in Vorlesungen zu demonstrieren, befestigt M. Ballo (3) in die Klemmschraube eines Stativs einen Petroleumlampencylinder, so daß er einen ziemlich spitzen Winkel mit der Horizontalebene bildet, leitet dann durch das untere Ende desselben, welches mit einem durchbohrten Kork verschlossen ist, Leuchtgas, und entzündet dies an dem anderen mit Blech umwickelten Ende. Führt man nun ein Glasrohr, welches zu einer Spitze ausgezogen und mit einem Gasometer voll Sauerstoff verbunden ist, durch die Flammen in das Innere

(1) Ich kann es bestätigen, daß dieser Versuch sich eben so leicht wie elegant ausführen läßt. A. M. — (2) Chem. News 34, 81. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 906.

des Cylinders, so entzündet die Flamme erzeugt einen Ton, gas flamme in einer weiten Glasröhre in der Mitte des Korkes angebracht nur in der Axe des Cylinders Anwendung von Luft muß das Rohr (etwa drei bis vier mm im Innern) — Die Erscheinung ist übrigens Leuchtgas- und Sauerstoffstrom schwierig zu treffen.

Verbrennung  
von Magnesium  
in Kohlen-  
säure.

Um die Verbrennung des Magnesium zu zeigen, füllt Wartha (1) ein Rohr auf einem Kork befestigt eines gewöhnlichen, umgekehrt stehend aufgelegten Sodawasser-Syphon führt dann den glühenden Magnesium-Cylinder ein, daß er einige Minuten berührt. Es setzt sich dann eine so große Menge an das Glas, die letztere erst mit Salzsäure abzuwaschen.

Explosion  
von Sauer-  
stoff und  
Leuchtgas.

F. Walz (2) verfährt zur Demonstration des explosiven Charakters einer Gasgemischung so, daß Er in die Luft des Bunsen'schen Brenners Sauerstoff einströmen läßt. Er läßt ruhig weiter, bis plötzlich, wenn er Sauerstoff einströmen läßt, die Gasgemischung mit Sauerstoff die Flamme auslöscht. Der Brenner brennt das Leuchtgas.

Wasser-  
bildung.

F. Wöhler (3) hat einen Versuch über die Bildung der Wasserbildung beim Verbrennen von Sauerstoff beschrieben. Eine Wasser-  
bildung.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 248. — (3) Ann. Chem. Pharm. 1853,

einem Trichter, der mit einem Gefäß zur Aufnahme des Wassers und mit einem Aspirator, welcher die Dämpfe in letzteres hineinführt, verbunden ist. Von 20 l Wasserstoff bekommt man in  $\frac{1}{2}$  Stunde ungefähr 15 bis 16 g Wasser. Auch zur Veranschaulichung der gleichzeitig gebildeten Kohlensäure beim Verbrennen von Leuchtgas oder einer Stearinkerze ist derselbe verwendbar.

Die von Thomsen (1) angegebene Reduction des Kupferoxyds und Oxydation des Kupfers führt Wartha (2) mittelst Leuchtgas und Luft aus. Man befestigt dazu einen Thomsen'schen Kupferoxydcylinder an eine Wage, bringt denselben in's Gleichgewicht und versenkt dann den Cylinder in die *leuchtende* Flamme des Bunsen'schen Brenners. Sobald die von Hofmann für eine blanke Kupferoberfläche angegebenen Farbenerscheinungen eingetreten, vertauscht man die Flamme mit einem kalten Gasstrom, und nun glüht der Kupferoxydcylinder bis zur vollen Reduction, wobei er entsprechend leichter wird. Durch Glühen in der Oxydationsflamme kann dann der Cylinder wieder oxydirt werden, wobei die Wage wieder zurückgeht. Dieser Vorgang kann beliebig oft wiederholt werden.

Alternirende  
Oxydation  
und Reduc-  
tion.

J. Y. Buchanan (3) empfiehlt ein von Ihm etwas modificirtes Aräometer, um Gewichtsab- und -zunahme bei chemischen Processen recht anschaulich zu machen.

Veranschau-  
lichung von  
Gewichtsun-  
und -zunahme  
durch ein  
Aräometer.

Zum Nachweis der Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffgases als Vorlesungsversuch ist nach A. W. Hofmann (4) die Zersetzung desselben durch den elektrischen Funken sehr geeignet. Die Spaltung des reinen (aus Jodphosphonium bereiteten) Phosphorwasserstoffgases erfolgt mit einer Sicherheit und Präcision, die nichts zu wünschen übrig

Nachweis der  
Zusammen-  
setzung des  
Phosphor-  
wasserstoff-  
gases.

(1) Jahresber. f. 1870, 197. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 94. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 338; Zeitschr. Chem. 1871, 503. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 200, 243; Berl. Acad. Ber. 1871, 84 u. 129; Zeitschr. Chem. 1871, 380 u. 455; Sill. Am. J. [3] 11, 460; Bull. soc. chim. [2] 15, 175.



ist. Schon der erste überspringende Funke bewirkt eine Ausscheidung einer braunen Phosphorwolke, welche sich an die Wände des Gefäßes anlegt. Nach etwa fünf bis sechs Minuten sind 20 cbcm Phosphorwasserstoff vollkommen zersetzt und in 30 cbcm Wasserstoff übergeführt, dessen Reinheit durch die Verbrennung constatirt werden kann. Der Versuch kann in dem von Hofmann (1) beschriebenen Vorlesungseudiometer ausgeführt werden, doch ist es zweckmäßig, einen eigenen Apparat dazu zu construiren, da der ausgeschiedene Phosphor sich leicht mit den Platinspitzen zu einer leicht schmelzbaren Verbindung vereinigt. Ungefähr fünf bis sechs cm von der Wölbung des obigen Eudiometers werden zwei kurze enge Ansatzröhren angeschmolzen, welche rechtwinkelig zur Achse der Röhre einander gegenüberstehen. An den Enden dieser Röhren sind kleine Stahlklappen aufgekittet, auf welche Schlussschrauben von Stahl mit Hülfe von Lederscheiben aufpassen. Die Schlussschrauben endigen nach Innen in Stiften, welche den Raum der Ansatzröhren möglichst erfüllen, und diese Stifte tragen starke, in das Eudiometer hinein ragende Platindrähte, an welche mittelst feinen Platindrahtes die aus Gaskohle geschliffenen Pole befestigt werden. Die Köpfe der Schrauben können mittelst Eisen mit der Inductionsmaschine verbunden werden. Durch mehrmaliges Auslaufenlassen und wieder Füllen des Eudiometers mit Quecksilber gelingt es leicht, Spuren von Luft, welche zwischen den Eisenstäben und den Glasröhren zurückgehalten werden, zu entfernen.

Vermittelst dieses Apparates kann man auch leicht nachweisen, daß Kohlensäure ihr Volum bei Ueberführung in Kohlenoxyd verdoppelt.

Die an den Eisenstiften aufstehenden Platindrähte werden hierzu (nach Bannow) zu Eisen umgebogen, welche man in einen steifen Brei von

(1) Jahresber. f. 1869, 188.

gepulverter Holzkohle mit Zuckersyrup eintaucht. Auf den Platinösen bleiben so kleine Massen von Kohle hängen, welche man stark ausglüht und unter Quecksilber erkalten läßt. Durch Ueberspringen des Inductionsfunkens zwischen diesen Kohlenkugeln, welche sich zum Gelingen des Versuchs nahezu berühren müssen, ist nach etwa fünf bis sechs Minuten die Umwandlung von 20 cbcm  $\text{CO}_2$  in 40 cbcm  $\text{CO}$  vollendet. Zur Beschleunigung der Reaction ist es zweckmäßig, das Gas durch Comprimiren und Expandiren vermittelst des Quecksilbers gleichmäßig zu mischen. Auch daß der Sauerstoff sein Volum beim Uebergang in Kohlensäure nicht ändert, läßt sich mit diesem Apparate leicht nachweisen. Durch einen einzigen überspringenden Funken wird die Kohle entzündet und brennt fort, bis aller Sauerstoff in Kohlensäure verwandelt ist. Damit hierbei keine allzugroße Temperaturerhöhung eintritt, ist es zweckmäßig, das Gasvolum durch geringere Quecksilberhöhe zu expandiren.

Ungeändert-  
bleiben des  
Volums des  
 $\text{O}_2$  beim  
Ueberführen  
in  $\text{CO}_2$ .

E. Mulder und C. E. van Embden (1) geben eine Vereinfachung Ihrer früher beschriebenen Apparate für elektrochemische Experimente an. Auch beschreiben Sie eine Einrichtung zur Reduction von Kohlensäure zu Kohlenoxyd, zur Verbrennung von Graphit, zur Analyse von Stickstoffmonoxyd und Stickstoffdioxid, sowie zur Verbrennung von Eisen und Phosphor in Sauerstoff.

Apparate für  
elektrochemi-  
sche Experi-  
mente.

Um das Erhitzen des Quecksilbers durch den galvanischen Strom zu zeigen, zieht F. C. G. Müller (2) eine Glasröhre von etwa sechs mm Durchmesser und sechs cm Länge in der Mitte bis zu  $\frac{1}{8}$  mm aus und biegt sie darauf U-förmig. Füllt man diese Röhre nun mit Quecksilber und taucht in dies die Polenden einer mehrzelligen Zinkkohlenbatterie, so erhitzt sich das Quecksilber in der Ver-

Erhitzen des  
Quecksilbers  
durch den  
galvanischen  
Strom.

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 1, 2 u. 812; Bull. soc. chim. [2] 18, 216. — (2) Ann. Chem. Pharm. 159, 185; Zeitschr. Chem. 1871, 278.

Glasapparat  
zur Condensation  
von Ammoniak.

engerung sofort bis zum Sieden. Dadurch bilden sich kleine Dampfblasen, die, den Strom unterbrechend, Funken verursachen. Indem sich aber der Dampf augenblicklich wieder verdichtet, wiederholt sich diese Erscheinung so rasch, daß man einen continuirlichen Funken zu sehen glaubt, und daß der Versuch von einem rasselnden Geräusch begleitet ist. — Müller (1) hat auch einen auf den Carré'schen Princip beruhenden Apparat zur Condensation von Ammoniak construirt, der ganz aus Glas besteht, so daß alle Vorgänge hierbei zu sehen sind.

Reduction des  
Chlorsilbers  
durch Wasserstoff.

A. Vogel (2) schlägt die Reduction des Chlorsilbers durch Wasserstoffgas als instructiven Vorlesungsversuch vor, weil sie schon in einem zur Spitze ausgezogenen böhmischen Glasrohre durch einen einfachen Gasbrenner ausgeführt werden kann. Das sich entwickelnde Salzsäuregas kann man leicht durch Lackmus oder einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab nachweisen. Auch zur quantitativen Analyse des Chlorsilbers scheint Ihm diese Methode geeignet (3). Wendet man statt Wasserstoff Leuchtgas an, so kann man zugleich zeigen, daß dieses stets Ammoniak beigemengt enthält, indem sich in den kälteren Theilen des Rohres ein Sublimat von Salmiak ansetzt.

Farbenveränderung  
des Jodsilbers.

Um in Vorlesungen die Farbenveränderung des Jodsilbers beim Erhitzen zu demonstrieren, tränkt A. Vogel (4) starkes Filtrirpapier mit Silberlösung und dann mit Jodkaliumlösung. Das Papier nimmt dadurch die gelbe Farbe des gefällten Jodsilbers an, welche beim jedesmaligen Erhitzen über der Lampe in's dunkel Orange gelbe übergeht. Diese Färbung verschwindet beim Erkalten oder Daraufblasen sofort und macht wieder der ursprünglichen Platz.

(1) Ann. Chem. Pharm. 157, 348. — (2) N. Rep. Pharm. 30, 385; Zeitschr. Chem. 1871, 467. — (3) Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß diese Methode schon lange im Gebrauche ist. Siehe z. B. Wöhler, Mineralanalyse, 2. Aufl., S. 2. A. M. — (4) N. Rep. Pharm. 30, 131.

Statt Papiere sich zu bedienen, kann man auch etwas Jodsilber befeuchtetem Gypse zumischen und das blaßgelbe Gemenge nun zu ganz dünnen Platten ausgießen.

A. Vogel (1) verfährt zur Illustration der Wirkung verdünnter Schwefelsäure auf Amylon folgendermaßen: Demonstration der Wirkung der Schwefelsäure auf Amylon. Ein Stück Schreibpapier wird mit verdünnter Schwefelsäure beschrieben und nach dem Trocknen über einer Flamme schwach erhitzt, doch so, daß eine Bräunung der mit Schwefelsäure beschriebenen Stellen nicht eintritt. Bestreicht man dann das Papier mit einer Jodlösung, oder taucht es in eine solche, so färbt es sich blau, da fast alle Sorten von Schreibpapier heut zu Tage mit Stärkekleister versetzt sind, während die mit Schwefelsäure geschriebenen Charaktere weiß bleiben und deutlich hervortreten. Ein solches Blatt kann wiederholt gebraucht werden, da die Farbe des Jodamylons mit der Zeit erblasst, mitunter ganz verschwindet.

C. W. Blomstrand (2) theilt einige theoretische Allgemeines. Betrachtungen über die *chemische Auffassung* als solche vom Standpunkte der elektrochemischen Auffassung aus mit.

F. Sestini (3) theilt Betrachtungen über das Absorptionsvermögen des rothen Phosphors mit, das Er mit dem Absorptionsvermögen des rothen Phosphors. der Kohle vergleicht. Der hauptsächlich aus rothem Phosphor bestehende Rückstand, der bei der Darstellung des Jodäthyls erhalten wird, hält auch, nachdem er durch achtmal wiederholtes Kochen mit Aether von gewöhnlichem Phosphor befreit ist, noch hartnäckig Jod zurück, das er an heiße Kalilauge abgiebt. In einem solchen mit Wasser und Aether ausgezogenen Phosphor fand Sestini noch

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 140. — (2) J. pr. Chem. [2] 3, 186; vgl. diesen Bericht Kobalt, Gold, Platin. — (3) Gazz. chim. ital. 1, 323; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 756; Bull. soc. chim. 18, 285.

3,369 Proc. Jod. Wendet man statt Aether Schwefelkohlenstoff an, so hält der rothe Phosphor etwas Schwefel oder eine Schwefelverbindung zurück. Aus einer ätherischen Lösung von Anilinroth nimmt der rothe Phosphor beim Schütteln den Farbstoff weg; letzterer kann aber durch Alkohol dem Phosphor wieder entzogen werden.

Wirkung des  
Lichts auf  
doppelt-  
chroms. Kal.

Schw a n (1) hat einige Beobachtungen über die Wirkung des Lichtes auf doppelt-chromsaures Kali mitgetheilt. Dieses Salz ist ebenso wie das salpetersaure Silber im reinen Zustande unempfindlich gegen das Licht, nur bei Gegenwart von organischen Stoffen wird es dadurch verändert. Es tritt dann Reduction zu basischem Chromoxyd ein und diese Verbindung ist es, welche beim Kohledruck die Gelatine unlöslich macht. Auch durch directes Hinzubringen von Chromoxyd oder einem Chromoxydsalz zu heißen Gelatinelösungen tritt dieses Festwerden ein; die Chromgelatineverbindung ist in Chlorkalk und Wasserstoffsperoxyd löslich.

Schwefelkry-  
stallite.

E. W e i ß (2) bespricht eine Abhandlung von H. V o g e l s a n g (3) über Krystallite (namentlich Schwefelkrystalliten), d. h. über solche unorganische Producte, in welchen man eine regelmäßige Anordnung oder Gruppierung erkennt, welche übrigens jedoch weder im Großen und Ganzen, noch in ihren isolirten Theilen die allgemeinen Charaktere krystallisirter Körper zeigen, namentlich nicht regelmäßige polyëdrische Umrisse, und H. V o g e l s a n g (4) erwidert Ihm hierauf, indem Er seine früheren Angaben noch weiter ausführt (5).

Wasser-  
stoff.  
Metallische  
Natur des  
Wasserstoffs.

Fr. M o h r (6) bespricht verschiedene Gründe, nach welchen Er es für wahrscheinlich hält, daß der Wasser-

(1) Dingl. pol. J. **199**, 180. — (2) Pogg. Ann. **143**, 824. — (3) Jahresber. f. 1870, 7. — (4) Pogg. Ann. **143**, 621. — (5) Vgl. diesen Jahresber. S. 8. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 289.

Natur ist. Ausser der metallischen Be-  
 von Graham (1) entdeckten Palladium-  
 int Ihm vorzüglich hierfür die grosse Mole-  
 des Wasserstoffs zu sprechen, wodurch er  
 Beziehung dem Kalium nähere, welches,  
 er zersetze, eine noch grössere Molecular-  
 an müssige. Vielleicht sei diese jedoch auch  
 rofse Molekulargewicht des Kaliums ver-  
 ordem bespricht Mohr noch die Art der  
 asserstoffs in statu nascendi, die Wärme-  
 der Bildung des *Palladiumwasserstoffs*  
 ntwicklung bei der Zersetzung des Wassers

hat früher beobachtet, dass metallisches  
 en lang als negative Electrode in ange-  
 r benutzt das 165fache Volum Wasserstoff  
 n kann, dass dieser Wasserstoff aber ausser-  
 schen Stromes unter Wasser in zwei bis  
 ler entweicht. Böttger (3) hat diese An-  
 fung unterzogen und im Allgemeinen be-  
 Palladiumschwarz überzogenes Palladium  
 reiben Zeit das 800fache Volum Wasser-  
 fs dies nach dem Abtrocknen fast blitz-  
 entweichen, sich dabei so erhitzend, dass  
 ickelte Schiefsbaumwolle verpuffte.

Condensation  
 des Wasser-  
 stoffs durch  
 Nickel und  
 Palladium

(4) hat M. Saytzeff veranlasst, die Wir-  
 Palladium absorbirten Wasserstoffgases zu  
 er vorläufigen Notiz (5) giebt Er an, dass  
 h Ueberleiten von *Chlorbenzoyl* im Strom  
 über mässig erhitzten Palladiumrohr unter  
 n Salzsäure ein Oel erhalten habe, in wel-

Wirkung des  
 von Palladium  
 absorbirten Was-  
 serstoffgases.

f. 1866, 49. — (2) Jahresber. f. 1869, 272. —  
 1871, 80. — (4) J. pr. Chem. [2] 4, 418. — (5) Die  
 dlung, welche im nächsten Jahresbericht besprochen  
 : sich J. pr. Chem. [2] 6, 128.

chem außer *Benzoësäurealdehyd* auch *Benzylalkohol* enthalten war. Chlorbenzoyl mit Platinschwamm und Wasserstoff behandelt erfuhr jene Veränderung nicht. Nitrobenzol in Dampfform mit Wasserstoff über Palladium geleitet, lieferte Anilin.

Atmosphärische Niederschläge.

Fr. Goppelsröder (1) bespricht die wichtigsten normalen Bestandtheile der atmosphärischen Niederschläge und die Mittel, dieselben nachzuweisen. Der erste Bestandtheil, das *Wasserstoffsuperoxyd*, bildet sich nach Ihm durch den auf der Oberfläche der Erde sich vollziehenden Oxydationsproceß, indem, wie Schönbein gefunden, bei jener Oxydation sich theils Plus Ozon, theils Minus Ozon bildet, von welchen letzteres sich mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff der organischen Stoffe verbindet, während ersteres mit dem Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd zusammentritt, das wegen seiner Verdampfbarkeit jedenfalls zum geringsten Theil in die Atmosphäre gelangt. Im Luftmeer selbst wird Wasserstoffsuperoxyd neben Ozon durch die elektrischen Entladungen gebildet. Daß dennoch nur Spuren dieses Superoxyds im Regenwasser oder Schnee vorhanden sind, rührt einestheils daher, daß sich das Ozon der Luft mit dem Antozon des Wasserstoffsuperoxyds zu gewöhnlichem Sauerstoff umsetzt, andernteils katalytische und oxydirbare Bestandtheile der Luft dasselbe zersetzen. Schönbein vermuthete schon lange die Gegenwart des Wasserstoffsuperoxyds in der Luft, aber G. Meißner gelang es erst 1863, dasselbe im frisch gefallenen Regen bei Gewittern nachzuweisen. — Der zweite normale Bestandtheil der atmosphärischen Niederschläge, das *Ammoniak*, wird einestheils durch die Kohlensäure, salpetrige Säure und Salpetersäure der Luft in Salze übergeführt, andernteils durch das stets gebildete thätige Ozon in sal-

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 189 u. 383; Zeitschr. anal. Chem. 10, 259; im Ausz. Monit. Scientif. [3] 1, 912.

Salpetersäure und Wasser übergeführt. <sup>Atmosphärische Niederschläge.</sup>  
 normalen Bestandtheile, salpetrige  
 e, rühren theils von der eben er-  
 Ammoniak und anderer stickstoff-  
 , theils werden dieselben aus dem  
 durch die atmosphärische Elektrizität  
 Bestandtheile müssen nach Goppels-  
 ang des sanitärischen Werthes der  
 immer bestimmt werden. Folgende  
 Uebersicht des Salpetersäure- resp. Am-  
 moniak-Niederschläge für einige Monate

| Minimum<br>des Gehalts einer Million Theile atmo-<br>sphärischer Niederschläge |             | Maximum     |             |
|--------------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| $N_2O_5$                                                                       | $N_2H_4O_5$ | $N_2O_5$    | $N_2H_4O_5$ |
| Spur                                                                           | Spur        | 15.6 Theile | 20.1 Theile |
| 0.5 Theile                                                                     | 0.7 Theile  | 1.2         | 1.8         |
| 0.4                                                                            | 0.6         | 5.3         | 7.8         |
| 3.1                                                                            | 4.6         | 5.3         | 7.8         |
| 2.2                                                                            | 3.2         | 4.4         | 6.5         |
| 2.6                                                                            | 3.8         | 12.3        | 18.2        |
| 2.2                                                                            | 3.2         | 4.6         | 6.8         |
| 2.2                                                                            | 3.2         | 10.0        | 14.8        |
| 2.8                                                                            | 3.2         | 6.2         | 9.1         |

er, nämlich Barral, Bobierre,  
 eau und Knop fanden in einer  
 trischer Niederschläge 0.1 bis 16 Th.

Besprechung der analytischen Me-  
 auf den betreffenden Theil dieses

et auf die Eigenschaft des Wassers, <sup>Sauerstoff.</sup>  
 Mafse zu absorbiren als Stickstoff, <sup>Bestimmung.</sup>  
 vinnung des Sauerstoffs aus atmo-  
 dustrielle Zwecke. Vermittelt eines



von Ihm construirten Apparats (in Bezug auf welchen wir auf die Abhandlung verweisen müssen) wird Luft vermittelst einer Compressionspumpe durch Wasser hindurch geprefst und mit dem beim Nachlaß des Druckes freigegebenen Gase wiederum so verfahren, bis endlich nach 8maliger Wiederholung das Gas beinahe völlig reiner Sauerstoff ist. Folgende Tabelle giebt die Zusammensetzung der Gase nach den auf einander folgenden Pressungen :

|               |    | Zusammensetzung derselben nach Pressung durch Cylinder |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------|----|--------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| atmosph. Luft |    | 1                                                      | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    |
| N             | 79 | 66·67                                                  | 52·5 | 37·5 | 25·0 | 15·0 | 9·0  | 5·0  | 2·7  |
| O             | 21 | 33·33                                                  | 47·5 | 62·5 | 75·0 | 85·0 | 91·0 | 95·0 | 97·3 |

Wirkung der Substanzen, welche die Entwicklung des Sauerstoffs aus chlors. Kali beschleunigen.

E. Baudrimont (1) zieht aus dem von Ihm angestellten Versuchen über die Wirkung der Substanzen, welche die Zersetzung des chlorsauren Kali's bei der Sauerstoffbereitung befördern, folgende Schlüsse. 1) Das chlorsaure Kali ist eine wirkliche endothermische Substanz. 2) Seine Zersetzung in Chlorkalium und Sauerstoff durch gewisse Oxyde ( $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ) ist eine einfache Contactwirkung. 3) Das Erglühen, welches bei der Zersetzung des Salzes in Gegenwart dieser Körper eintritt, rührt von dem plötzlichen Freiwerden seiner Bildungswärme her. 4) Bei Gegenwart von  $\text{CuO}$  oder  $\text{MnO}_2$  besitzt das chlorsaure Kali die Eigenschaft, schon unterhalb der Temperatur seines Schmelzpunktes flüssig zu werden.

Erscheinung der im Wasser gelösten Luft.

A. Andersson (2) bringt die im Wasser aufgelöste Luft auf die Weise zur Erscheinung, daß Er mit dem Boden eines flachen Wasserreservoirs horizontal gelegte Glasröhren verbindet, die am Ende in ein Fallrohr von gleicher Lichtweite und von mehr als 10 m Tiefe

(1) Compt. rend. 73, 254; Zeitschr. Chem. 1871, 415; Monit. Scientif. [3] 1, 788; Bull. soc. chim. [2] 16, 288. — (2) Pogg. Ann. 143, 142.

es Reservoirs ist in die Glasröhre geschaltet und hinter diesem mit dem Manometer verbunden. Sowie man es öffnet, so kommen hinter demselben Luftperlen zu Tage. Der Manometer und es treten bei —18 pariser Zoll kleine Blasen aus der Hahnöffnung, die immer mehr zunehmen, je sparsamer dem Reservoir im Verhältniß zum Abfallrohr eingerichtet ist. Schließt es horizontalen Glasrohrs angebracht werden in Folge der Stauung aller, ohne jedoch zu verschwinden. Ein kurzer Ueberblick über die Eigenschaften des Ozons gegeben. Er ergiebt (2) darin bei, daß Antozon Wasserstoffsuperoxyd sei.

Ozon.

Es entsteht beim Verbrennen von aus dem Wasserstoff in der möglichst kleinen, etwa linsengroßen Ozongeruch (4). Stülpt man über ein Becherglas, so riecht der stark nach Ozon, wie das Innere einer Leydener Flasche. Das Wasser rein und zur Vorsicht noch durch ein Trockenapparat geleitet. Der Sauerstoffgas, da auch beim Verbrennen dasselbe Phänomen

Bildung von Ozon durch Verbrennen von Wasserstoff.

hier angegeben, daß wenn man in einem Leuchtgas und nach eine größere Menge Schwefel im Leuchtgas. Lussen'schen Gasbrenner verdampft,

272. — (2) Jahresber. f. 1870, 210. —  
— (4) Vgl. Jahresber. f. 1870, 209. —  
1870, 370.

Schwefel im  
Leuchtgas.

aussen an der Schale, da, wo die Flamme den Boden derselben berührt hatte, eine schmierige Flüssigkeit sich ansammelt, welche sich als concentrirte Schwefelsäure erweist. A. Vogel (1) hat diesen Versuch wiederholt und vollkommen bestätigt gefunden. Es ist jedoch nicht nöthig, einen halben Liter Wasser verdampfen zu lassen, sondern es genügt, eine mit destillirtem Wasser gefüllte kleine Platinschale einige Zeit über dem Gasbrenner zu erhitzen und hierauf die untere Fläche mit destillirtem Wasser abzusputzen; dies Wasser giebt mit Chlorbaryum deutlich Schwefelsäurereaction. Ein blanker kupferner Kessel über der Gaslampe erhitzt färbte sich schwarz und dieser schwarze Ueberzug zeigte deutlichen Schwefelsäuregehalt. Auch an den Fenstern von Zimmern, in welchen Gas brennt, lässt sich Schwefelsäure nachweisen. Der schädliche Einfluss, den Gasbeleuchtung auf die im Zimmer befindlichen Pflanzen ausübt, stammt daher vielleicht aus dieser Quelle. Die Ursache dieser Schwefelsäurebildung ist wahrscheinlich Schwefelkohlenstoff, welcher durch die gewöhnlichen Reinigungsvorrichtungen nicht entfernt werden kann. — Es ist übrigens (nach einer mündlichen Mittheilung von Liebig an Vogel) schon von Wöhler in der trüben Oberfläche eines Gaslampencylinders schwefelsaures Natron nachgewiesen.

Zersetzung-  
temperatur  
des Schwefel-  
wasserstoff-  
gases.

J. Myers (2) beobachtete, dass (im Widerspruch mit den Angaben der Lehrbücher, wonach das Schwefelwasserstoffgas erst bei der Rothglühhitze zersetzt wird) der Schwefelwasserstoff beim Siedepunkt des Quecksilbers noch nicht, beim Siedepunkt des Schwefels reichlich und auch bei 400° schon zersetzt wird. Die bei der von Ihm (3) beobachteten Reaction zwischen siedendem Schwefel und

(1) N. Rep. Pharm. 20, 335; N. Jahrb. Pharm. 28, 18. —

(2) Ann. Chem. Pharm. 159, 124; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 448. — (3) Jahresber. f. 1869, 196.

rende Temperatur werde also jedesmal liegen.

(1) hatte aus thermochemischen Berichten der Schwefelwasserstoffsäure. ufs gezogen, daß die Lösungen der Salze in Wasser nur als Mischungen von Sulfhydraten zu betrachten, daß die Salze also nur eine einbasische Säure  $H_2S$  sucht dem gegenüber zu beweisen, daß Schwefelmetall in wässriger Lösung eine wässrige Lösung von Schwefelsulfhydrat und Natronhydrat enthält, und durch ätherschwefelsaures Kali auch dargestellt werden. Nach Versuchen, welche er ausführen ließ, bildete sich aber so viel, und zwar um so mehr, je concentrirter die Lösung war. Daraus schließt er sehr verdünnten Lösungen (mit welchen gearbeitet) das Zerfallen des Natriumsulfhydrats und Natronhydrats concentrirten aber nur ein partielles als die Schwefelwasserstoffsäure nur zu irrig.

(2) entwickelt sich durch Erhitzen in gleichen Theil oder mehr Schwefelwasserstoff, der durch Zersetzung beliebig geregelt, resp. abgemessen werden kann. Er schlägt daher vor in Laboratorien den Schwefelwasserstoff zu entwickeln. Statt Paraffin kann auch Schwefelkohlenstoff verwendet werden. Schon Reinsch (4) hat vorgeschlagen. (3) ist in dem aus Schwefeleisen

Entwicklung von Schwefelwasserstoff in Laboratorien.

Arbeitsweise des Schwefelwasserstoffs.

120. — (2) J. pr. Chem. [2] 4, 412. — Zeitschr. Chem. 1871, 471; Pharm. J. Trans. [2] 18, 234. — (4) J. pr. Chem. 1838, 42. — 1850, 127; Zeitschr. Chem. 1871, 464.

ger) Schwefelsäure entwickelten  
 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> enthalten.  
 sich neben Schwefelwasserstoff  
 f entwickelt und dieser in statu  
 t, nicht allein auf die Sauerstoff-  
 ondern auch auf die Schwefel-  
 inzuwirken. Dieser Umstand  
 htliche Chemie wichtig zu sein;  
 aufgefunden stammt nach Ihm  
 s. — In höherer Temperatur  
 atur des Quecksilbers) zersetzt  
 mit Arsenwasserstoff nach der



t das Kaliumpentasulfid näher  
 on über die Constitution dessel-  
 entweder durch Erhitzen von  
 Schwefelwasserstoffstrom, nach-  
 Schwefel (dessen Gröfse nach  
 Erhitzen bis zur vollkommen  
 e dargestellt, oder (in wässriger  
 er mit Schwefelwasserstoff ge-  
 cali mit etwas überschüssigem  
 elung beinahe aufgehört hatte,  
 dargestellt enthielt das Kalium-  
 geringe Mengen von kohlen-  
 rothe, durchscheinende Masse,  
 euchtigkeit anzieht, indem sich  
 yrupdicke dunkelrothe Lösung  
 gelben strahlig-krystallinischen  
 durch erneuertes Anziehen von  
 t. Die wie oben angegeben  
 g war dunkelroth mit einem

Stich ins Braune, in der Siedehitze fast undurchsichtig; <sup>Kaliumpenta-</sup>  
<sup>sulfid.</sup> sie reagierte schwach alkalisch und wirkte nicht ätzend auf die Haut. Daß diese Lösung wirklich Kaliumpentasulfid enthielt, wurde durch die durch Salzsäure einerseits und Jodlösung andererseits ausgeschiedenen Mengen Schwefel bewiesen, welche sich wie 4 : 5 verhalten mußten; hiermit stimmten die gefundenen Zahlen 0.259 : 0.324 genügend überein. — Durch Kohlensäure wird das Kaliumpentasulfid wenn auch langsam unter Bildung von kohlen. Kali, Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Analog wirkt Schwefelkohlenstoff: es bildet sich Sulfosalz, aber natürlich entweicht kein Schwefelwasserstoff. In einem Strom Wasserdampf erhitzt entwickelt sich Schwefelwasserstoff unter Bildung von Kaliumsulfat :



Durch längeres Kochen einer wässrigen Lösung des Sulfids unter stetigem Durchleiten eines langsamen Stromes von Wasserstoffgas hatte eine Umsetzung nach der Gleichung



stattgefunden. Mit Strychninsalzen wurden sowohl aus wässriger als alkoholischer Lösung gelbe krystallinische Niederschläge erhalten. — Aus einer größeren Menge des Sulfids wurde noch Wasserstoffschwefel dargestellt. Derselbe war in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform unlöslich, mit Nitrobenzol und Anilin zersetzte er sich, mit letzteren auch wenn er zuvor mit Schwefelkohlenstoff verdünnt war. Mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat trat Umsetzung ein, nach der Gleichung :



Aus diesen Reactionen schließt Drechsel, daß das Kaliumpentasulfid das Sulfosalz einer Säure  $\text{S}_4$  sei :



Wasserstoff-  
schwefel.

Wasserstoff-  
schwefel

Der Wasserstoffschwefel ist dann das entsprechende Säurehydrat. Die Zersetzung desselben in Schwefel und Schwefelwasserstoff erklärt sich so einfach; sie ist eine Anhydridbildung :



Der stärkste Beweis für die saure Natur des Wasserstoffschwefels ist Gleichung [3], welche ganz analog der folgenden ist :



Endlich entsprechen sich noch die Gleichungen :



Aus Gleichung [1] und [2] folgert Drechsel folgende Formeln :



Der Wasserstoffschwefel ist dann das Analogon des Schwefelsäurehydrats und die Gruppe  $\text{S}_4$  (ein Molekül) das des Schwefelsäureanhydrids :

Einwirkung  
von Jod auf  
unlösliche  
Sulfide.

E. Filhol und J. Mellies (1) haben die Einwirkung von Jod auf unlösliche Sulfide untersucht. Ein Gemisch von *Schwefelzink* mit trockenem Jod erhitzt sich sofort unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Zink-

(1) Ann. chim. phys. [4] 22, 58.

dig ist diese Zersetzung jedoch nur beim Gemisches in zugeschmolzenen Glasröhren in Wasser suspendirtes Schwefelzink wirkt der in Wasser oder Alkohol gelöst in der nur das sich hier immer etwas schwefels. auf 1000 Th. Schwefelzink, bildet. Auch von trockenem Schwefelzink auf Lösungen Aether oder Chloroform bildet sich neben freiem Schwefel etwas Zinksulfat. Letzteres ist der Fall bei der Lösung von Jod in Aether. Auf *Zinkblende* wirkt Jod nur in Aether, am besten bei 200° ein; bei Gegenwart bildet sich ebenfalls etwas Sulfat. Die Bildung beruht nach Filhol und Mellies nicht auf Absorption des Sulfids, sondern von einer Lösung in Wasser unter Bildung von Jodwasser. — Filhol und Mellies haben außer auf Aether das Jod noch auf die Sulfide von Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Zinn, Antimon, Arsen, Quecksilber, Silber und Platin einwirken lassen, in allen diesen ähnliche Resultate wie beim Zink.

Einwirkung  
von Jod auf  
unlösliche  
Sulfide.

In Bezug auf die Anwendung derselben auf einige Metalle verweisen wir auf den analytischen Bericht.

und Guerout (1) haben früher die Existenz Chlorschwefels nachgewiesen; J. Dalziel und Thorpe (2) haben die Versuche dieser Autoren wiederholt und sind zu demselben Resultate gekommen.

Zweifelsch.  
Chlor-  
schwefel.

Fluorsilber (3) bildet sich durch Einwirkung von Chlorsilber auf geschmolzenes Fluorsilber neben Schwefel.

Fluor-  
schwefel.

(1) Ann. Chem. Phys. [3] 24, 159; Phil. Mag. [4] 41, 309; Bull. soc. chim. [2] 18, 187; Lond. 1835. — (2) Chem. News 24, 159; Phil. Mag. [4] 41, 309; Bull. soc. chim. [2] 18, 187; Lond. 1835. — (3) Chem. News 24, 159; Phil. Mag. [4] 41, 309; Bull. soc. chim. [2] 18, 187; Lond. 1835.



silber Fluorschwefel. Derselbe ist ein schwerer farbloser Dampf, welcher sich unter gewöhnlichem Druck bei 0° nicht condensiren läßt. Er greift Glas an, raucht stark an der Luft und hat einen charakteristischen Geruch, welcher zugleich an Chlorschwefel und schweflige Säure erinnert.

<sup>de  
of-  
re  
lla.</sup> P. Schweitzer (1) hat die Einwirkung von schwefliger Säure auf einige Metalle untersucht. Durch metallisches Zink bildete sich unterschweflige Säure, Trithionsäure und schweflige Zink unter Abscheidung von Schwefel (2). Bei der Einwirkung von Zink auf schweflige Säure bei Gegenwart von Salzsäure entsteht das frei werdende Schwefelwasserstoffgas nach Schweitzer nicht durch Reduction der schwefligen Säure durch Wasserstoff in statu nascendi, sondern es bildet sich durch die Wirkung des Zinks erst unterschweflige Säure, resp. freier Schwefel, und dieser verbindet sich nun direct mit dem Wasserstoff. Als Gründe hierfür führt Er an, daß schweflige Säure mit metallischem Natrium oder Aluminium nur Wasserstoff ohne eine Spur von Schwefelwasserstoff entwickelt und daß die nach Beendigung der Reaction zwischen Salzsäure, Zink und schwefliger Säure hinterbleibende Flüssigkeit unterschweflige Säure enthält. — Die Einwirkung der schwefligen Säure auf Cadmium drückt Schweitzer durch die Gleichungen aus :



Wie die letztere Gleichung zeigt, soll Schwefel in statu nascendi die Eigenschaft haben, schwefligsaures Cadmium

(1) Chem. News 22, 293; Am. Chemist [2] 1, 296; Bull. soc. chim. [2] 16, 76. — (2) Schweitzer hat, wie es scheint, von der Abhandlung Schützenberger's über die Bildung von hydroschwefliger Säure  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  aus Zink und schwefliger Säure keine Kenntniss gehabt (Jahresber. f. 1869, 204). A. M.

· Bildung von Schwefelcadmium und Schwefelsäure ersetzen. Die Einwirkung auf Nickel verlief ähnlich; entstand zuerst schweflige. und unterschweflige. Nickelul und etwas freier Schwefel, bei längerem Stehen Schwefelnickel und schwefels. Nickeloxydul. Auf Zinn und Magnesium wirkte schweflige Säure bei Zinn schon in der Kälte, bei letzterem in der Hitze folgenden von einander unabhängigen Gleichungen



3. Drechsel (1) giebt an, daß Er ein Isomeres der schwefligen Säure, nämlich  $(\text{S}^{\text{VI}}\text{O}_2)_{\text{SH}}^{\text{OH}}$  unter den Händen zu haben glaube, über welches Er später Weiteres eilen will.

Nach J. Walz (2) wird concentrirte Schwefelsäure (Gew. = 1.84) durch Natrium- oder Zinkamalgam zu Schwefelwasserstoff reducirt, indem sich zugleich schweflige Säure und freier Schwefel bilden. Bei Anwendung von Zinkamalgam tritt die Reaction augenblicklich ein, bei Anwendung von Natriumamalgam ist dieselbe langsamer und länger zu verfolgen. Zuerst entwickelt sich nur Wasserstoff, dann stürmisch Schwefelwasserstoff, hierauf dieses mit schwefliger Säure zusammen (wodurch eine größere Menge Schwefel abgeschieden wird) und zuletzt nur schweflige Säure.

Silvestre Zinno (3) hat die von Pelouse und Berthier beschriebene Jodschwefelsäure näher untersucht und einige Salze derselben dargestellt. Zinno erhielt diese Säure, als Er auf Jodamylum schweflige Säure ein-

Isomeres der  
unterschwef-  
ligen Säure.

Einwirkung  
von Natrium-  
oder Zink-  
amalgam auf  
Schwefel-  
säure.

Jodschwefel-  
säure.

(1) In der S. 210 citirten Abhandlung. — (2) Chem. News 33, Am. Chemist [2] 11, 242; Bull. soc. chim. [2] 11, 75. — (3) N. pharm. 33, 449.

lief und die entfärbte Flüssigkeit der Destillation  
 arf. Bei mäßiger Wärme concentrirt hatte das  
 at nun die Eigenschaft Schwefel aufzulösen und sich  
 gelb zu färben. Auch durch directes Eintragen von  
 tsprechenden Menge Jod in concentrirte wässerige  
 lige Säure konnte Jodschwefelsäure erhalten werden.  
 ontrole wurde nach der von Pelouze und Fremy  
 ebenen Methode, Destillation eines innigen Gemenges  
 od und schweflgs. Blei und Rectification des De-  
 über Quecksilber, das Anhydrid  $\text{SO}_2\text{J}$  dargestellt und  
 wässerige Lösung desselben mit den obigen Flüssig-  
 identisch gefunden. Die *jodschwefels. Salze* konnten  
 Neutralisation der wässerigen Lösung mit der be-  
 den Base erhalten werden; das Natronsalz wurde  
 durch Eintragen von so viel Jod in eine Auflösung  
 hweflgs. Natron als sich davon auflösen vermochte,  
 stellt (1). Es muß hierbei abgekühlt werden, indem  
 eine Temperaturerhöhung von  $52^\circ$  eintritt. Auch  
 Einwirkung von schweflgs. Natron auf in Wasser  
 dirtes Jodamylum ließ sich dieses Salz erhalten.  
*jodschwefels. Natron*  $\text{NaO}, \text{SO}_2\text{J} + 10\text{HO}$  krystallisirt  
 blosen, länglichen, ganz gleichförmigen Prismen,  
 kt bitterlich, aber viel weniger unangenehm als  
 els. Natron. In 100 Th. Wasser lösen sich bei  $+15^\circ$   
 h. dieses Salzes. Auch in wässerigem Weingeist ist  
 cht löslich. Beim Erhitzen entweichen Joddämpfe

Ich habe diese Angabe durch G. Köthe prüfen lassen und nicht  
 t gefunden. Beim Eintragen der zur Bildung von jodschwefels.  
 nöthigen Menge Jod sowohl in concentrirte als verdünnte Lösung,  
 r ohne Abkühlen, entstand immer Jodkalium und schwefels. Na-  
 od essigs. Blei wurde deshalb immer hellgelb und nicht wie  
 angiebt weiß gefällt. Als dagegen weniger Jod in die Lösung von  
 gs. Natron eingetragen wurde, entstand durch essigs. Blei ein  
 Niederschlag. Dies beruht jedoch darauf, daß Jodblei und  
 gs. Natron sich in schweflgs. Blei und Jodnatrium umsetzen.

A. M.

unter Bildung von Schwefelnatrium und schwefels. Natron. Mit salpeters. Quecksilber entstand ein gelblich-weißer, mit salpeters. Silber ein schmutzig-weißer, mit salpeters. Blei ein gelber, mit essigs. Blei ein weißer Niederschlag. Bei einer Analyse ergaben 280 cg Substanz beinahe 116.5 cg  $\text{SO}_4\text{Ba}$ . Das Jod wurde nicht bestimmt, jedoch festgestellt, daß zur Bildung des Salzes für 63 g schwefl. Natron 127 g Jod erforderlich waren.

C. Schultz-Sellack (1) hat einige Salze der Doppelschwefelsäure (Pyroschwefelsäure) untersucht und das Verhalten von wasserfreier Schwefelsäure gegen Selen, Tellur und Jod studirt. Die Doppelschwefelsäure  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  erhält man leicht durch Mischen von Schwefelsäure mit flüssigem Schwefelsäureanhydrid im erforderlichen Verhältnisse. Man wendet dabei vortheilhaft einen kleinen Ueberschuß von Anhydrid an und breitet dann die Krystalle unter einer Glocke über nicht völlig concentrirter Schwefelsäure aus. Von letzterer wird dann der Ueberschuß des Anhydrids aufgenommen. Ist in der Mischung viel überschüssiges Anhydrid, so bleibt sie lange flüssig und es scheidet sich beim Abkühlen theilweis  $\beta$ -Anhydrid aus. — Die trockenen Krystalle schmelzen bei  $35^\circ\text{C}$ . und zeigen keine Dampfspannung. Letzteres ist jedoch immer der Fall wenn, was leicht geschieht, die Verbindung überschmolzen ist. Diefß scheint Schultz-Sellack für die Auffassung der Doppelschwefelsäure als Krystallverbindung zu sprechen (2). Schwefligsäureanhydrid ist mit Doppelschwefelsäure mischbar und hernach nur durch längeres Auskochen zu entfernen. Das Kalisalz  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{K}_2\text{SO}_4 +$

Salze der  
Doppel-  
schwefel-  
säure.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 109; Bull. soc. chim. [2] 15, 46.  
— (2) Schultz-Sellack vergißt hierbei, daß das Chlorid der Doppelschwefelsäure  $\text{S}_2\text{O}_7\text{Cl}_2$  eine sehr beständige Verbindung ist, welche die der Formel entsprechende Dampfdichte besitzt. Ist aber das Chlorid eine Atomverbindung, so muß es auch die entsprechende Säure sein.



und Doppelschwefligsäure ist. — Schon H. Rose hatte beobachtet, daß die Chloride der Alkalien Schwefelsäureanhydrid absorbiren. Dabei bildet sich zuerst Chlorschwefelsäuresalz; bei längerer Einwirkung wird aber bedeutend mehr Schwefelsäureanhydrid absorbirt. Kalium und Natriumchlorid bildeten körnig-krystallinische Massen, die annähernd die Zusammensetzung  $\text{NaCl}(\text{SO}_3)_4$  und  $\text{KCl}(\text{SO}_3)_3$  hatten. Chlorsilber bildete annähernd  $\text{AgCl}(\text{SO}_3)_4$ , Chlorbaryum  $\text{BaCl}_2(\text{SO}_3)_3$ . Beim Erhitzen entweicht zuerst  $\text{SO}_3$ , dann Chlor und  $\text{SO}_2$ , und es hinterbleibt Schwefelsäuresalz. Fluormetalle absorbiren eben so das Schwefelsäureanhydrid, auch die Brom- und Jodmetalle, aber diese stets unter theilweiser Zersetzung und Abscheidung von Brom und Jod. Cyanquecksilber nimmt das Anhydrid auf, aber ebenfalls unter theilweiser Zersetzung. Salpetrigs. Kali scheint die Verbindung  $\text{KN}\text{O}\text{SO}_4$  zu bilden; man erhält diese jedoch einfacher durch Einwirkung von flüssigem Schwefligsäureanhydrid auf Salpeter bei sorgfältigem Ausschluss von Wasser. Durch Einwirkung von  $\text{SO}_3$  auf Salpeter gelang es nicht, eine den Bleikammerkrystallen entsprechende Verbindung  $\text{HN}\text{O}_3\text{SO}_4$  rein zu erhalten. — Selen und Tellur lösen sich bekanntlich in rauchender Schwefelsäure nicht und werden dabei nur zum kleinsten Theil oxydirt. Die Lösung des Selen, anfangs tief dunkel-grün, wird in einem zugeschmolzenen Rohr nach längerer Zeit hellgelb, die schön rosenrothe Lösung des Tellurs allmählig braun unter Oxydation eines grossen Theils des Tellurs in tellurige Säure. Durch Dämpfe des Schwefelsäureanhydrids wird das Selen bei gewöhnlicher Temperatur zuerst eine breiige Masse, hernach ein gelbes körniges Pulver. Bei niedriger Temperatur bildet sich so nur wenig selenige Säure, aber die Einwirkung muß sehr lange fortgesetzt werden, bei  $100^\circ$  verläuft die Reaction schnell, aber es entsteht dann viel  $\text{SO}_2$  und  $\text{SeO}_2$ . Die Selenverbindung hat die Zusammensetzung  $\text{SeSO}_3$ . Bei gelindem Erhitzen entweicht das Schwefligsäureanhydrid und Selen bleibt zurück;

Schwefelsäureanhydrid  
gegen Chloride.

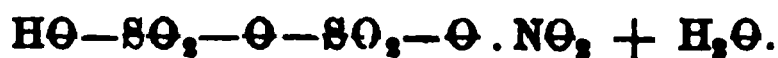
Schwefelsäureanhydrid  
gegen Se, Te  
und J.

die Verbindung ist in Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich, beim Verdünnen mit Wasser wird Selen abgeschieden. Tellur wird auch bei niedriger Temperatur durch  $\text{SO}_3$  beinahe völlig oxydirt. Jod bildet mit den Dämpfen des Schwefelsäureanhydrids blätterige Krystalle, annähernd von der Zusammensetzung  $\text{J}_2\text{SO}_3$ . Doch findet auch hier eine theilweise Oxydation statt, vielleicht zu Ueberjodsäure, und es entweicht Schwefligsäureanhydrid.

Schwefelsäureanhydrid gegen concentrirte Salpetersäure.

R. Weber (1) hat die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf concentrirte Salpetersäure untersucht. Die unter möglichster Vermeidung von starker Wärmeentwicklung erhaltene dickliche, ölarartige Masse setzt bei einer gewissen Concentration Krystalle ab oder es krystallisirt die ganze Masse. Man löst diese dann in verdünnter Salpetersäure unter gelindem Erwärmen, und bringt die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle auf einen Ziegelstein, welcher sich unter einer Glocke über Schwefelsäure befindet. Die Krystalle werden dann farblos, trocken, sind aber zerfließlich. Die Analyse ergab dafür die Formel  $4\text{SO}_3, \text{N}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$ , woraus sich die Constitutionsformel  $\text{N}_2\text{O}_5\text{SO}_3 + 3\text{SO}_3\text{H}_2\text{O}$  ableiten läßt, welche mit der von Weber für die Bleikammerkrystalle aufgestellten Formel  $\text{N}_2\text{O}_5, \text{SO}_3 + \text{SO}_3\text{H}_2\text{O}$  correspondiren würde. Nach Weber ist diese Verbindung ein neuer Beweis, daß auch die stärksten Säuren sich mit einander zu verbinden vermögen, wenn man nur die für die Verbindung derartiger Körper günstigen Bedingungen herbeizuführen vermag (2).

(1) J. pr. Chem. [2] 3, 366; Pogg. Ann. 143, 602; Zeitschr. Chem. 1871, 475; Dingl. pol. J. 201, 81; Bull. soc. chim. [2] 16, 70. — (2) Die Constitution der von Weber erhaltenen Verbindung ist wahrscheinlich :



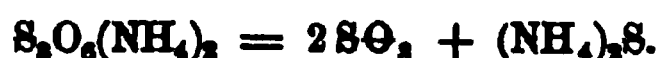
A. M.

Nach F. Muck (1) bildet sich durch Einwirkung von Ammoniumsulfat auf Mangansulfid unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak trithions. Ammoniak nach der Gleichung :

Bildung von  
Trithion-  
säure.



Der Schwefelwasserstoff bildet sich wahrscheinlich durch Zersetzung eines Theiles des trithionsauren Ammoniaks :



Durch Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit auf Mangansulfid bildet sich kein Ammoniumsulfid, aber wahrscheinlich eine Polythionsäure, über welche Muck später Weiteres mittheilen will.

A. Ditte (2) ist es gelungen, eine krystallisirte Verbindung des Schwefels mit dem Selen darzustellen, welche die Zusammensetzung SeS besitzt. Man erhält dieselbe, wenn man eine sehr verdünnte Lösung von seleniger Säure, welche auf einer Temperatur von 0° bis 5° erhalten wird, mit Schwefelwasserstoff sättigt, der erst eine mit Eis gefüllte Flasche passirte. Es scheidet sich dann ein Niederschlag als feines citronengelbes Pulver aus, der sich leicht absetzt. Derselbe, gut gewaschen und im Vacuum getrocknet, wird mit wenig Schwefelkohlenstoff angefeuchtet und sich dann selbst überlassen; es beginnt dann bald eine Krystallisation der Masse von der Oberfläche aus und in einigen Tagen ist der ganze Niederschlag in Krystalle verwandelt, während der Schwefelkohlenstoff mit Schwefel gesättigt ist. Man ersetzt diesen nun durch anderen, gießt ihn nach einigen Augenblicken ab und wäscht das Product zuerst mit reinem Benzol, dann mit Alkohol. So erhalten stellt die Verbindung glänzende,

Selen.  
Schwefel-  
selen.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 446; Zeitschr. Chem. 1871, 541; Bull. soc. chim. [2] 18, 77. — (2) J. pr. Chem. 4, 289; Compt. rend. 73, 625 u. 660; Zeitschr. Chem. 1871, 886; Instit. 1871, 87.



kleine Blättchen  
° 3.035 ist. Der  
enzen ergab sich  
. Die Entstel  
chung :



Hitze schmilzt  
e, dann Dämpfe  
in Wasser und  
dem es durch  
In Berührung  
ndem es dadur

, daß eine Lös  
sauren und n  
Silber, aus alka  
tallen fällt, ind  
e Lösungen der  
Selenüre. Mi  
bares Selenjodt  
(2) beruhen  
oms angegeben  
bt in Seinem L  
orup-Besan  
denselben zu  
nicht etwa  
tallinische Mas  
rews (3), eine  
ülte mit Brom  
e allmähig bis  
so wird das g

dunkelroth und opak. Flüssiges Brom läßt stark erhitzt weniger Licht durch, als in gewöhnlichem Zustand.

C. R. A. Wright(1) hat das spec. Gewicht wässeriger Lösungen von Bromwasserstoffsäure bestimmt. Die Säure war durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Brom und Wasser und nachherige Destillation über Bromkalium dargestellt. Der Procentgehalt der Säure wurde durch Titration mit einer alkalischen Normallösung bestimmt. Wright erhielt folgende Zahlen :

Spec. Gew.  
wässeriger  
Lösungen von  
BrH.

| Proc. von HBr | Spec. Gew. bei 15° C. |
|---------------|-----------------------|
| 10·4          | 1·080                 |
| 23·5          | 1·190                 |
| 30·0          | 1·248                 |
| 40·8          | 1·385                 |
| 48·5          | 1·475                 |
| 49·8          | 1·515.                |

Durch graphische Darstellung dieser Werthe hat Er eine Tabelle berechnet, in Bezug auf welche wir auf die Abhandlung verweisen. Er folgert aus ihr, daß die Zunahme des spec. Gewichts nicht, wie dies bei der Chlorwasserstoffsäure der Fall, der Procentzunahme proportional ist. — Mit obigen Zahlen stimmen die von C. G. Williams (2) angegebenen nahezu überein. Die Angabe Löwig's, daß das spec. Gewicht der concentrirten Lösung von Bromwasserstoff = 1·29 sei, beruht nach Wright wahrscheinlich darauf, daß die von Löwig (3) angewandte Säure eine große Menge Salzsäure enthielt.

Auch das spec. Gewicht wässeriger Lösungen von Jodwasserstoffsäure hat C. R. A. Wright (4) bestimmt. Es wurde erst vermittelst Schwefelwasserstoff, Jod und Wasser verdünnte Jodwasserstoffsäure dargestellt, in dieser Jod aufgelöst, dann mit Phosphor bis zum Verschwinden der Farbe digerirt und einigemal destillirt. Der Procent-

Jod.  
Spec. Gew.  
wässeriger  
Lösungen  
von JH.

(1) Chem. News 33, 242; Bull. soc. chim. [2] 16, 75. — (2) Jahresber. f. 1858, 438. — (3) Gmelin's Handb., 6. Aufl., 1, 2. Abth., 331. — (4) Chem. News 33, 253; Bull. soc. chim. [2] 16, 75.

Es wurde wie bei der Bromwasserstoffsäure beobachtet erhielt so folgende Zahlen :

| Proc. von HJ | Spec. Gew. bei 15° C. |
|--------------|-----------------------|
| 51·9         | 1·708                 |
| 47·2         | 1·551                 |
| 39·2         | 1·442                 |
| 30·8         | 1·297                 |
| 18·5         | 1·175                 |
| 5·9          | 1·058                 |

Durch graphische Darstellung wurde hieraus die Dichte berechnet. Aus dieser geht hervor, daß die Dichte des Procentgehaltes und die Zunahme der Dichte so wenig wie bei der Bromwasserstoffsäure proportional sind, doch lassen sich zwischen HCl, HBr und HJ folgende Relationen aufstellen :

| Spec. Gew. | Proc. von HCl | Verhältnißmäss. | Verhältniß  |
|------------|---------------|-----------------|-------------|
|            |               | Proc. an HBr    | Proc. an HJ |
| 0·060      | 1·000         | 0·64            | 0·54        |
| 0·100      | 1·000         | 0·68            | 0·54        |
| 0·150      | 1·000         | 0·62            | 0·53        |
| 0·200      | 1·000         | 0·60            | 0·52        |

G. Gore (1) hat durch Einwirkung von Jodsilber in Platingefäßen neben Jodsilber und Jodnatrium ein Salz von Jodsilber und Fluorplatin, Jodfluorplatin, erhalten. Dasselbe ist eine hochsiedende farblose Flüssigkeit, welche Quecksilber oder rothglühendes Platin flüchtigt. Sie wirkt dagegen auf Glas (bei 60° F. schmelzende Krystalle von Silicium und auf Platin hart von geschmolzenem Fluorsilber. Sie zerfällt an der Luft und zersetzt sich mit Heftigkeit nach der Gleichung :



J. Wittstein (2) hat durch Seménoff ein aus reinem verunreinigtes Jod untersuchen lassen. Es

(1) Chem. News 24, 291; Phil. Mag. [4] 41, 309; Bull. soc. chim. 187; Lond. R. Soc. Proc. 18, 285. — (2) Vierteljahrsber. 20, 261; Russ. Zeitschr. Pharm. 10, 293; Dingl. 310.

sich heraus, daß dasselbe 28.75 Proc. Jodcyan enthielt. Wittstein macht bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam, daß nach einer Angabe von Herzog jodcyanhaltiges Jod durch Behandeln mit metallischem Eisen und Wasser eine Flüssigkeit liefere, aus welcher durch kohlensaures Kali alles Cyan mit dem Eisen ausfalle, so daß das so bereitete Jodkalium cyanfrei sei.

Nach C. W. Blomstrand (1) ist die Angabe von Gerdy und Reindel, daß Blutlaugensalz durch Jod <sup>Jod gegen Blutlaugensalz.</sup> keine Veränderung erleide, nicht richtig. Nach Ihm bildet sich durch directe Addition das Salz  $\frac{K_2Cy_3}{K_2Cy_3}FeJ_2$ , welches jedoch seiner großen Unbeständigkeit wegen in bestimmter isolirter Form nicht erhalten werden konnte.

H. Kämmerer (2) hat Untersuchungen über die <sup>Sauerstoffverbindungen der Halogene.</sup> Sauerstoffverbindungen der Halogene mitgetheilt. Er schlägt zunächst folgende Nomenclatur vor :

|                   |                                    |
|-------------------|------------------------------------|
| Cl                | Chlor                              |
| ClH               | Chlorsäure (Chlorwasserstoffsäure) |
| ClHO              | Oxychlorsäure                      |
| ClHO <sub>2</sub> | Dioxychlorsäure                    |
| ClHO <sub>3</sub> | Trioxychlorsäure                   |
| ClHO <sub>4</sub> | Tetraoxychlorsäure.                |

Die Säuren des Broms und Jods haben analoge Bezeichnungen. — In Bezug auf die Darstellung der Trioxy- <sup>Trioxybromsäure.</sup> bromsäure giebt Er Folgendes an. Rammelsberg (3) hatte angegeben, daß die Angabe Henry's, Bromkalium werde durch Schmelzen mit trioxychlors. Kalium zu trioxybroms. Kalium oxydirt, nicht richtig sei. Bei Wiederholung des Versuchs von Henry überzeugte sich aber Kämmerer, daß allerdings trioxybroms. Kali gebildet werde, daß es aber nicht leicht sei, die Reaction, wegen der leichten Zersetzbarkeit von  $KBrO_3$  auszuführen. Sie

(1) J. pr. Chem. [2] 3, 207. — (2) Pogg. Ann. 133, 390; Chem. Centr. 1870, 87. — (3) Berzelius' Jahresber. f. 1843 in der S. 69 citirten Abhandlung.

ng am besten, wenn in einem Porcellanti  
 $\text{O}_2$  bei möglichst niedriger Temperatur zu  
 racht, in die Schmelze die berechnete I  
 er noch weniger) von  $\text{KBr}$  in kleinen Por  
 rühren eingetragen und so lange erhitzt w  
 se teigig geworden war und die Bildung g  
 ann. Es mislingen jedoch trotz aller V

Anzahl Versuche und auch die Ausbeute  
 gelungenen ist immer geringer, als die ert  
 e von  $\text{KH}\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und die Anwendun  
 $\text{BaBr}_2$  gaben keine besseren Resultate.

ges Umkrystallisiren aus heißem Wasser  
 Schmelze vollkommen reines  $\text{KBrO}_3$  erh  
 ere und sichere Reaction zur Darstellung  
 eht in der Einwirkung von Brom auf O  
 oxychlors. Kalium. Man leitet in eine  
 ensaurem Kali ( $6\text{K}_2\text{CO}_3$ ) bis zum begin  
 isen Chlor und fügt dann das Brom ( $2\text{Br}$ )  
 ldete Oxychlorsäure dient zuerst zur Oz  
 ms :



Das frei werdende Chlor wirkt im Entste  
 das noch unzersetzte kohlensaure Kali ein  
 chlorsäure, Kohlensäure und Chlorkalium  
 erschufs an oxychlors. Salze schadet nic

Säure darzustellen, leitet man entwed  
 izer befindliches Brom einen langsamen  
 ), oder man fügt zu in Wasser suspend  
 as. Silber so lange Brom, bis diefs nicht  
 rindet. Eine Analyse zeigte, daß eine  
 se erhaltene Säure vollkommen rein war.  
 en Schale verdampft bis eben Zersetzungse  
 lung von Brom und freiem Sauerstoff) eint  
 solche Säure einen Procentgehalt von  
 de die verdünnte Säure in einer Retorte  
 te das Destillat in den meisten Fällen einer

Sauerstoffgehalt im Verhältniß zum Brom, als der Formel  $\text{HBrO}_3$  entsprach. Man darf somit annehmen, daß die Trioxybromsäure unter gewöhnlichem Luftdrucke nicht flüchtig sei, sondern bei ihrer Destillation, analog der Trioxychlorsäure, wahrscheinlich eine niedrigere Sauerstoffverbindung des Broms entstehe, die vielleicht bei längerer Berührung mit Wasser in Trioxybromsäure und Brom oder Bromwasserstoff zerfalle. Bestimmungen des Siedepunktes der verschiedenen Trioxybromsäurelösungen scheiterten an der Zersetzbarkeit derselben, die schon bei  $40^\circ$  sehr heftig wurde. Das Thermometer stieg aber niemals über  $100^\circ$ . Im Vacuum bis zur eben beginnenden Zersetzung concentrirt, enthielt die Säure 50.59 Proc.  $\text{HBrO}_3$ , was gerade der Formel  $\text{HBrO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  entspricht. Die Flüssigkeit war hierbei keineswegs zähe. Auf trockenes trioxybroms. Silber wirkt trockenes Brom nicht ein. — Wässrige Tri-<sup>Trioxychlor-  
säure.</sup> oxychlorsäure im Vacuum concentrirt zeigte ebenfalls die Zusammensetzung  $\text{HClO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Das spec. Gewicht dieses Hydrates war bei  $14^\circ, 2 = 1.282$ . Wurde dasselbe noch länger im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen, so kam plötzlich ein Punkt der Concentration, bei dem stürmische Gasentwicklung eintrat. Dann hatte die Flüssigkeit die Zusammensetzung  $2\text{HClO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Diese Hydrate der Trioxychlorsäure werden bei  $-20^\circ$  zähflüssig, ohne jedoch ganz oder theilweise zur Erstarrung gebracht werden zu können. Eine Siedepunktsbestimmung konnte auch bei der Lösung dieser Säuren nicht vorgenommen werden, doch stieg das Thermometer ehe Zersetzung eingetreten war nicht über  $100^\circ$ . — Trioxy-<sup>Trioxyjod-  
säure.</sup> jodsäure wurde durch Zersetzung des Silbersalzes (1) mittelst Jod dargestellt, da durch Zersetzung von trioxyjods. Baryum mittelst verdünnter Schwefelsäure die Säure

(1) Dasselbe wird leicht aus dem schön krystallisirenden Ammoniumsalz erhalten, welches aus kohlen. Ammoniak und trioxyjods. Baryt schon in der Kälte entsteht.

ryumhaltig oder sch  
ser Säure, die conc  
en genau bei 100°.

Q<sub>5</sub>. Diese Lösung  
apier filtriren, da  
argamentes, wie co  
crystallisirt bei -17°  
nalen Tafeln, schmilz  
hrer Zusammensetzun  
drats,  $2HJ\Theta_3 + 9H$

e Bestimmung des  
87. Filhol (1) fi  
's Zahl berechnet  
weitere Dichtigkeits  
mvolumina der ents  
und Trioxyjodsäure

| Gehalt<br>Anhydrid<br>in Proc. | Atomgewicht      |
|--------------------------------|------------------|
| 35.78                          | 210.5            |
| 55.30                          | <del>210.5</del> |
| 21.29                          | 354.5            |
| 37.44                          | 446.0            |
| 16.98                          | 444.5            |
| 31.16                          | 536.0            |

shenden Lösungen  
alogene zeigten die  
serstoffverbindungen  
om und das Brom  
den Sauerstoffverbi  
tychlorsäure das Jod  
er einige Versuche

verhältnisse der Halogene in den Sauerstoffverbindungen angestellt. Er liefs auf einander einwirken :

Affinitätsverhältnisse der Halogene in den Sauerstoffverbindungen.

Br auf  $\text{ClH}\Theta$ , diese Einwirkung ist schon oben besprochen.

Br auf  $\text{ClH}\Theta_2$ , in wässriger Lösung keine Einwirkung.

Br auf  $\text{Cl}\Theta_2$ , auch bei Gegenwart von Wasser keine Einwirkung.

J auf  $\text{Cl}\Theta_2$ , trocken keine, bei Gegenwart von Wasser nur sehr geringe Einwirkung.

Br auf  $\text{HCl}\Theta_3$ , es entsteht  $\text{HBr}\Theta_3$ , doch ist die Ansbeute sehr gering.

Br auf  $\text{HCl}\Theta_4$ , es entsteht  $\text{HBr}\Theta_4$ , aber nur unter ganz bestimmten, nicht leicht zu treffenden Bedingungen.

J auf  $\text{HCl}\Theta_4$ ,  $\text{HCl}\Theta_4 + \text{J} = \text{HJ}\Theta_4 + \text{Cl}$ . Die Reaction ist beim Erwärmen vollständig.

Cl auf  $\text{HBr}\Theta_3$ , keine Einwirkung.

J auf  $\text{HBr}\Theta_3$ ,  $\text{HBr}\Theta_3 + \text{J} = \text{HJ}\Theta_3 + \text{Br}$ .

Cl auf  $\text{HJ}\Theta_3$ , keine Einwirkung.

Br auf  $\text{HJ}\Theta_3$ , " "

Cl auf  $\text{HJ}\Theta_4$ , " "

Br auf  $\text{HJ}\Theta_4$ , " "

Bekanntlich wird  $\text{AgCl}$  durch  $\text{JH}$  und  $\text{JK}$  in  $\text{JAg}$ , durch  $\text{BrH}$  und  $\text{BrK}$  in  $\text{BrAg}$ ,  $\text{BrAg}$  selbst durch  $\text{JH}$  oder  $\text{JK}$  in  $\text{JAg}$  verwandelt. Es war deshalb von Interesse, auch die Affinitätsverhältnisse der Halogene in ihren Sauerstoffverbindungen, in Bezug auf die von den Wasserstoffverbindungen sich ableitenden Verbindungen, kennen zu lernen. Die Versuche mit den Silberverbindungen der Halogene angestellt ergaben, daß die Affinitätsverhältnisse der Halogene im an Sauerstoff gebundenen Zustande, gegenüber den Halogenmetallen dieselben sind, wie die, welche unter den letzteren gelten, die Stärken der Affinitäten mithin proportional sind der Gröfse der Atomgewichte. Es konnte also so die Trioxyjodsäure rückwärts wieder in Trioxybromsäure und Trioxychlorsäure verwandelt werden. Mit den Bleiverbindungen der Halogene entstanden Verbindungen von  $\text{Pb}(\text{J}\Theta_3)_2$  und  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{PbJ}_2$  und  $\text{Pb}\Theta$ . — In Bezug auf die Tetraoxyjodsäure bemerkt Kämmerer noch Folgendes. Vermischt man eine heifse

Tetraoxyjodsäure.

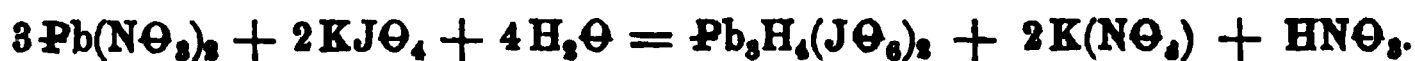


Tetraoxyjod-  
säure.

wässrige Lösung des Salzes  $K(JO_4)$  mit einer heißen Lösung von salpetersaurem Baryum und erhitzt kurze Zeit, so entsteht auch nach dem Erkalten kein Niederschlag, die Flüssigkeit reagiert aber stark sauer. Fügt man aber zu der sauren Lösung eine entsprechende Menge essigs. Kalium oder Natrium, so entsteht sofort ein völlig amorpher Niederschlag, der in Wasser nicht ganz unlöslich ist. Er hat die Zusammensetzung  $[BaH_3(JO_6)]$  des Langlois'schen Salzes und nicht die von Rammelsberg gegebene unwahrscheinliche Formel  $Ba_2J_2O_9 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Seine Entstehung verläuft nach der Gleichung :



Das Salz läßt sich weder durch kohlens. noch durch schwefels. Kalium und Ammonium zerlegen. Die Reaction zwischen tetraoxyjods. Kalium und salpeters. Blei geht nach der Gleichung vor sich :

Constitution  
der Halogen-  
sauerstoffver-  
bindungen.

Bei der Darstellung der  $HJO_4$  aus dem braunen Silbersalz zersetzt man dieses vortheilhafter durch Chlor oder Brom, als durch Salpetersäure. — K ä m m e r e r nimmt in diesen Sauerstoffverbindungen die Halogene mehrwerthig an und zwar hauptsächlich deshalb, weil die Wurtz'sche Kettenformel nur einbasische Säuren zuläßt, die Tetraoxyjodsäure aber jedenfalls mehrbasisch ist. Zum Schluß giebt Er eine graphische Darstellung der Formeln dieser Verbindungen.

F. B a r k e r (1) stellt Betrachtungen über die rationellen Formeln der Oxyde des Chlors und analoger Oxyde an. Er hält es für wahrscheinlicher, daß in den verschiedenen Chloroxydationsstufen das Chlor 1-, 3-, 5- und 7-werthig sei, als daß die Sauerstoffatome darin eine Kette bilden, und zwar erstens deshalb, weil die höheren Oxydations-

(1) Am. Chemist [2] 3, 1.

stufen beständiger sind als die niederen und zweitens weil analog constituirten Verbindungen doch auch gleiche rationelle Formeln zukommen müssen. Nun sei aber der Phosphor in der Phosphorsäure  $P_2O_5$  von vielen Seiten (z. B. von Wurtz) als 5-werthig angenommen, folglich müsse auch in der Chlorsäure  $Cl_2O_5$  das Chlor 5- und in  $Cl_2O_3$  (entspr.  $P_2O_3$ ) das Chlor 3-werthig sein. Einen dritten Beweis gründet Er auf das spec. Volum der Unterchlorsäure  $Cl_2O_4$ . Das spec. Gewicht der flüssigen Säure ist nach Niemann(1) ungefähr 1.5, also das spec. Volum  $= \frac{135}{1.5} = 90$ . Nun ist nach den Untersuchungen von Kopp das spec. Volum des Chlors in seinen Verbindungen  $= 22.8$ , das des Sauerstoffs innerhalb des Radicals 12.2, außerhalb desselben 7.8. Folglich ist das berechnete Molecularvolum bei der Annahme einer Sauerstoffkette  $= 76.8$ , bei der Annahme der Polyvalenz des Chlors  $= 94.4$ . Letztere Zahl kommt aber der berechneten merklich näher, als die erstere (2). — Den *Stickstoff* hält Barker dem entsprechend für 1-, 3- und 5-werthig, das *Kalium* in der Verbindung  $K_2S_5$  für 5-werthig.

Ch. A. Seely (3) hat die Löslichkeit der Alkalimetalle(4) in flüssigem Ammoniak untersucht. Man sättigt am besten wasserfreies Chlorcalcium bei 32° F. mit Ammoniak und bringt dies dann in eine eiserne Retorte, die mit einer Glasröhre verbunden ist, welche zur Aufnahme des Metalls und des sich condensirenden Ammoniaks dient. Blankes *Natrium* verliert beim Zutritt von Ammoniak zuerst seinen Glanz, schwillt an und verflüssigt sich dann zu einer rothen, bei Zutritt von mehr Ammoniak blau

Constitution  
der Halogen-  
sauerstoffver-  
bindungen.

Stickstoff.  
Löslichkeit  
der Alkali-  
metalle in  
Ammoniak.

(1) Gmelin's Handb., 6. Aufl., II, 2. Abth., 366. — (2) Diese Schlussfolgerung Barker's erscheint deshalb als sehr zweifelhaft, weil Kopp's Zahlen nur aus organischen, d. h. Kohlenstoffverbindungen abgeleitet sind und daher zunächst auch nur für diese gelten. A. M. — (3) Chem. News 33, 169. — (4) Vgl. Weyl, Jahresber. f. 1864, 162.

werdenden Flüssigkeit. Beim Verdunsten des Ammoniaks bleibt das Natrium in schneeartigen Krystallen zurück. Natriumamalgam wurde nicht gelöst. Kalium verhält sich dem Natrium analog; es löst sich zuerst mit rother, dann mit blauer Farbe. Lithium und Rubidium verhalten sich eben so, lösen sich jedoch nicht so leicht. Die schweren sowohl wie die Erdalkalimetalle waren unlöslich.

Amalgam aus  
substituirten  
Ammonium-  
verbindun-  
gen.

H. Landolt(1) hatte angegeben, daß aus Trimethylaminchlorid nur bei Verunreinigung mit Salmiak durch Natriumamalgam ein dem Ammoniumamalgam ähnlicher Körper gebildet werde. C. M. Wetherill (2) hat deshalb Seine früheren Angaben (3) über diesen Gegenstand wiederholt und aus völlig reinem Methylammoniumoxalat ein Amalgam erhalten.

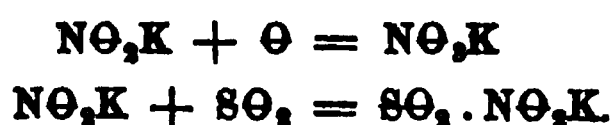
Schwefel-  
stickstoffsäu-  
ren (Asosul-  
fonsäuren).

Ad. Claus (4) hat in zwei sehr ausführlichen Abhandlungen eine Fortsetzung Seiner Untersuchungen (5) über Schwefelstickstoffsäuren mitgetheilt. Wir müssen uns darauf beschränken folgende Uebersicht zu geben : Die Bildung dieser Säuren aus schwefliger Säure und salpetrigs. Kali beruht auf einer einfachen Reduction der salpetrigen Säure, nur daß dabei nicht Ammoniak gebildet wird, sondern daß ehe die Reduction so weit gegangen ist, das mehr oder weniger reducirte Product aus der salpetrigen Säure mit den durch Oxydation aus der schwefligen Säure entstandenen Gruppen  $\text{SO}_3\text{K}$  in Verbindung tritt. So sind die Sulfoxyazosäuren Vorstufen der Sulfammonsäure und erstere können in der That durch weitere Reduction mit schwefliger Säure in die letztere übergeführt werden. Theilweis kommt bei der Bildung der Schwefelstickstoffsäuren aber auch das Bestreben des 3-werthigen

(1) Jahresber. f. 1868, 181. — (2) Sill. Am. J. [2] 1, 369. — (3) Jahresber. f. 1865 in der S. 277 citirten Abhandlung. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 186, 221 u. 504; Ann. Chem. Pharm. 159, 52 u. 194; Bull. soc. chim. [2] 15, 179 u. 16, 76. — (5) Jahresber. f. 1869, 230.

Stickstoffs in 5-werthigen überzugehen in Betracht. Eben so wie salpetrigs. Kali sich durch Aufnahme von einem Atom Sauerstoff in salpeters. Kali verwandelt, so hat es auch das Bestreben, die (zweiwerthige) Gruppe  $\text{SO}_2$  zu sich zu addiren :

Schwefel-  
stickstoffsäu-  
ren (Asosul-  
fonsäuren).



Die Verbindung  $\text{SO}_2\text{NO}_2\text{K}$ , welche bei der gewöhnlichen Methode der Darstellung der Schwefelstickstoffsäuren sofort wieder zersetzt wird, kann in der That isolirt werden, und zwar durch Einwirkung von einer alkoholischen Lösung von schwefliger Säure auf salpetrigs. Kali, indem so das gebildete Salz sich sofort ausscheidet und also einer weiteren Wirkung der schwefligen Säure entzogen wird. — Indem nun auf dieses Salz schweflige Säure von neuem einwirkt, vielleicht nach der Gleichung



entstehen durch das freiwerdende Wasserstoffgas weitere Schwefelstickstoffsäuren, indem ersteres entweder auf das neu gebildete Salz, oder auf die ihm vorhergehende Verbindung, oder endlich auf salpetrigs. Kali, mit oder ohne gleichzeitige Einwirkung neuer schwefliger Säure einwirkt.

Dargestellt werden die Schwefelstickstoffsäuren im Allgemeinen durch Einleiten von schwefliger Säure in eine alkalische Auflösung von salpetrigs. Kali; man erhält dabei verschiedene Producte, je nachdem man bei diesem Einleiten abkühlt oder nicht. *Alle diese Säuren sind Sulfosäuren* entweder des 3-werthigen, oder 5-werthigen Stickstoffs, welcher dabei noch mit Sauerstoff oder Wasserstoff verbunden sein kann. Hiernach unterscheidet Claus drei Gruppen : 1) *Sulfammonsäureverbindungen*. Diese enthalten alle 5-werthigen Stickstoff, welcher aus der Sulfongruppe  $\text{SO}_2\text{K}$  nur mit Wasserstoff verbunden ist. Sie geben beim Glühen mit Natronkalk sämtlichen Stickstoff als Ammoniak ab. 2) *Sulfoxyazosäureverbindungen*. Diese

Schwefel-  
stickstoff-  
säuren (Asosul-  
focuren).

enthalten ebenfalls nur 5-werthigen Stickstoff, welcher außer Wasserstoff noch mit Sauerstoff verbunden geben nur einen Theil des Stickstoffs als Ammoniak ab. 3) *Sulfaminsäureverbindungen*. Diese enthalten nur 3-werthigen Stickstoff. Von drei Klassen hat Claus folgende Verbindungen gesucht:

1) Sulfammonsäureverbindungen:

$\overset{\vee}{\text{N}}\text{H}(\text{SO}_3\text{K})_4$  Tetrasulfammons. Kali.

$\overset{\vee}{\text{N}}\text{H}_2(\text{SO}_3\text{K})_3$  Trisulfammons. Kali.

$\overset{\vee}{\text{N}}\text{H}_3(\text{SO}_3\text{K})_2$  Disulfammons. Kali.

Das monosulfammons. Kali  $\text{NH}_4(\text{SO}_3\text{K})$  konnte erhalten werden; es würde mit schweflgs. Kali-Asosulfat  $\text{SO}(\text{K}\Theta)(\Theta\text{NH}_4)$  isomer, vielleicht auch identisch sein.

2) Sulfoxyazosäureverbindungen:

$\Theta\text{NH}(\text{SO}_3\text{K})_2$  Disulfohydroxyazos. Kali (1).

Harte, durchsichtige, glänzende Krystalle, Wasser schwer, in heißem leicht löslich; sie zersetzen sich beim Erwärmen über 60°.

$\Theta\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_3$  Trisulfoxyazos. Kali.

Glänzende, durchsichtige, rhombische Tafeln; sehr beständig.

$\begin{array}{c} \overset{\vee}{\text{HN}} - \overset{\vee}{\text{N}}\Theta \\ | \quad | \\ (\text{SO}_3\text{K})_2 \quad \Theta\text{K}(\text{SO}_3\text{K}) \end{array}$  Sulfazotins. Kali.

Farblose, durchscheinende, rhombische Krystalle, welche sich bis 120° erhitzen lassen.

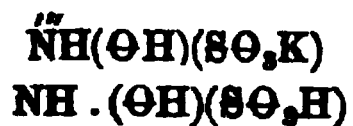
$\begin{array}{c} \Theta \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} - \text{N}\Theta \\ | \quad | \\ (\text{SO}_3\text{K})_2 \quad \text{SO}_3\text{K} \end{array}$  Oxysulfazotins. Kali (2).

Intensivgelbe Nadeln; sehr unbeständig.

(1) Nach dem Verhalten dieser Verbindung kann dies Hydroxyderivat  $[\text{N}(\Theta\text{H})(\text{SO}_3\text{K})_2]$  sein. — (2) Statt der von Claus gewandten Nomenclatur, scheint mir die folgende bezeichnender, wobei unter Azoverbindung übrigens nur Stickstoffverbindung verstanden soll:

|                                                             |                                  |
|-------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| $\text{NH}(\text{SO}_3\text{K})_4$                          | Hydrazotetrasulfons. Kali        |
| $\text{NH}_2(\text{SO}_3\text{K})_3$                        | Hydrazotrisulfons. Kali u. s. w. |
| $\Theta\text{NH}(\text{SO}_3\text{K})_2$                    | Hydrazoxydisulfons. Kali         |
| $\Theta\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_3$                     | Azoxytetrasulfons. Kali          |
| $\text{N}_2\text{H}\Theta_2\text{K}(\text{SO}_3\text{K})_4$ | Diazohydroxykalitetrasulfons. K. |
| $\text{N}_2\Theta_2(\text{SO}_3\text{K})_4$                 | Diazoxytetrasulfons. Kali.       |

## 3) Sulfaminsäureverbindungen :



Sulhydroxylamins. Kali.

Sulhydroxylaminsäure.

Die wässrige Lösung dieser Säure läßt sich kurze Zeit kochen ohne zu zerfallen.

In Bezug auf die Bemerkungen von Claus zu den Abhandlungen von Fremy (1) und von Chapman (2) verweisen wir auf die Abhandlung.

Wenn man, nach E. Divers (3) eine Alkalinitratlösung mit mehr Natriumamalgam als zur Reduction zu Nitrit erforderlich ist, versetzt, so entstehen unter Aufbrausen noch immer rothe Dämpfe. Kühlt man dabei ab und fügt das Amalgam nur ganz allmählig hinzu, so entweichen erst nach Zusatz von 2 Atomen Natrium lebhaft rothe Dämpfe, die verschwinden, wenn man 4 Atome Natrium angewandt hat. Die Flüssigkeit enthält nun, wenn gleich in verhältnißmäßig geringer Menge, ein Salz des Stickoxyds. Man stellt aus diesem das *Silbersalz* in der Weise dar, daß man mit Essigsäure neutralisirt, mit Silbernitrat fällt, den entstandenen gelben Niederschlag mit heißem Wasser auswäscht und bei 100° trocknet. Sollte der Niederschlag schwarz gefärbt sein, was durch einen von dem Natrium, dem Steinöl und dem essigs. Silber herrührenden Körper zuweilen vorkommt, so löst man ihn nach dem Auswaschen in sehr verdünnter Salpetersäure, filtrirt, versetzt vorsichtig mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und fügt dann Essigsäure hinzu. Der Niederschlag ist bis etwas über 100° beständig und im Wasser nahezu so unlöslich, wie Chlorsilber. Derselbe wird durch Licht nicht verändert, ist in Essigsäure unlöslich, löslich aber in Ammoniak, verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure, aus welchen

Salze des Stickoxyds.

(1) Jahresber. f. 1870, 273. — (2) Jahresber. f. 1870, 420. — (3) Lond. R. Soc. Proc. 1870, 425; Chem. News 33, 206; Zeitschr. Chem. 1871, 225; Chem. Centr. 1871, 460; Sill. Am. J. [3] 3, 202; Bull. soc. chim. [2] 15, 175.

Lösungen er unverändert wieder abgeschieden kann. Durch concentrirte Salpetersäure wird unter Entwicklung rother Dämpfe oxydirt, concentrirte Säuren zersetzen ihn unter Bildung von salpetriger und Salpetersäure. Eben so wird lösliche Chloride oder durch Schwefelwasserstoff. Die Analyse dieses Körpers lieferte Zahlen, die auf die Formel  $\text{AgNO}$  stimmten; die Analyse erklärt Divers aus der nicht vollkommenen Substanz, sowie aus dem Anhaften einer Menge des oben erwähnten schwarzen Körpers. Die ursprüngliche alkalisch reagirende Lösung wird so lange versetzt, bis mit Silbernitrat kein Niederschlag mehr entsteht, giebt mit den meisten löslichen Niederschläge. Mit Jodkalium giebt die Reaction, Jodlösung wurde augenblicklich entzogen sowohl in der neutralen wie sauren Lösung. Die Säure erhitzt entwickelt sich Stickoxydul:  $2\text{NO} + \text{OH}_2$ . — Divers nennt die Säure, welche  $\text{NOAg}$  zu Grunde liegt, *untersalpetrige Säure* (acid).

Nach M. Chabrier (1) überwiegt bei uns in dem Regenwasser die salpetrige Säure, aber die Salpetersäure, besonders wenn der Regen in der Mitte des Unwetters gesammelt war.

Ch. Erkin (2) fand in dem Quellwasser eines bebauten Hügels in der Nähe von Bath, bei Verunreinigung durch faulende organische Substanzen geschlossen war, 65 Gran Salpetersäure in der Gesteine veranlasste ihn, die Gesteine dieses Hügels auf lösliche stickstoffhaltige Substanzen zu untersuchen und fand in :

(1) Compt. rend. 72, 1273. — (2) Chem. Soc. J. [1850]

|                                  |             |                                |
|----------------------------------|-------------|--------------------------------|
| Grauem Kalkmergel                | 1.1         | Th. Stickstoff in 1.000000 Th. |
| Haupt Oolith (Great oolith)      | 1.8         | " " " 1.000000 "               |
| Mineralien des grünen Sandsteins | 2.23        | " " " 1.000000 "               |
| " " Lias                         | 3.6 bis 4   | " " " 1.000000 "               |
| " der Walkerde                   | 3.0         | " " " 1.000000 "               |
| Unterer Oolith (Inferior oolith) | 6.9 bis 7.6 | " " " 1.000000 "               |

C. W. Hasenbach (1) hat die Angabe Nylander's (2), daß unter den Producten der Einwirkung von Salpetersäure auf arsenige Säure eine bei 13° siedende, mit der Untersalpetersäure isomere Verbindung enthalten sei, einer Prüfung unterzogen. Er erhielt zwar eine bei 10 bis 13° siedende Flüssigkeit, die auch nach der Dampfdichtebestimmung und Analyse die Zusammensetzung der Untersalpetersäure hatte, es stellte sich aber heraus, daß dieselbe nichts weiter als ein Gemenge von wenig salpetriger Säure mit viel Untersalpetersäure war. Die Flüssigkeit zersetzte sich durch fortwährende Destillation in Stickoxyd und Untersalpetersäure, indem die darin enthaltene salpetrige Säure in diese Producte zerfiel. Die Dämpfe derselben durch ein heißes Rohr geleitet zersetzten sich nicht, sondern es resultirte die ursprüngliche Flüssigkeit. Daraus schloß Hasenbach, daß Untersalpetersäure mit Stickoxyd sich in höherer Temperatur zu salpetriger Säure verbinden, und daß auch Stickoxyd und Sauerstoff im Volumverhältniß von 4 : 1 sich zu dieser Verbindung vereinigen müsse. Beides fand Er durch den Versuch bestätigt, ja es ist nach Ihm die Darstellung von reiner salpetriger Säure vermittelt Durchleiten von Untersalpetersäure und Stickoxyd durch ein heißes Rohr eine sehr bequeme. Die so erhaltene reine salpetrige Säure war bei gewöhnlicher Temperatur eine tief dunkelblaue Flüssigkeit, deren Farbe bei etwa — 10° in eine prächtig indigblaue über-

Scheinbare  
Isomere der  
Untersalpeter-  
säure.

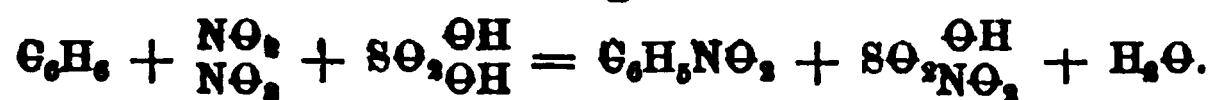
Salpetrige  
Säure.

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 1; Sill. Am. J. [3] 3, 362; Bull. soc. chim. [2] 18, 236. — (2) Jahresber. f. 1866, 141.



der Temperatur von  $-30^{\circ}$  erstarrte sie nicht.  
 iges Verhalten der Untersalpetersäure wurde  
 Müller's, daß dieselbe in höherer Tempe-  
 zerfällt, bestätigt; bei niedriger Temperatur  
 st des Stickoxyds zu der Gruppe  $\text{NO}_2$  nicht  
 um das Molekül  $\text{N}_2\text{O}_4$  zu zerreißen, sobald  
 durch die Wärme in  $2\text{NO}_2$  zerfallen, geht  
 ng vor sich, indem nun dieser Widerstand  
 vorhanden. Hiernach war es wahrscheinlich,  
 Ior, Brom, Jod sich direct mit erhitzter Unter-  
 verbinden würden. In der That konnte so  
 chlorid  $\text{NO}_2\text{Cl}$  erhalten werden, das Bromid  
 ebenfalls (zerfiel aber bei der Destillation immer  
 eine Bestandtheile), dagegen konnte das Jodid  
 1 werden. Beim Durchleiten von Cyan und  
 säure durch ein heißes Rohr wurden weisse  
 le Nadeln erhalten; dieselben explodirten je-  
 nachweisbare Ursache selbst bei starker Ab-  
 furchtbarer Heftigkeit, so daß ihre Zusammen-  
 : festgestellt werden konnte, doch ist es wahr-  
 als sie als das Cyanid der Salpetersäure zu  
 nd. Sauerstoff wirkte auf Untersalpetersäure  
 lpetrige Säure jedoch nahm denselben schon  
 leichter in der Wärme auf, unter Bildung von  
 säure. Hierauf gründet Hasenbach eine  
 ode zur Darstellung dieser Säure. Aus erbsen-  
 en von arseniger Säure entwickelt man durch  
 it rother rauchender Salpetersäure ein Ge-  
 alpetriger Säure und Untersalpetersäure und  
 inen Strom von Sauerstoff oder Luft in dieses  
 einmaliger Rectification ist dann die Unter-  
 für die meisten Zwecke rein genug. — Auf  
 Schwefelsäure wirkt Untersalpetersäure unter  
 Rose'schen Verbindung  $\text{N}_2\text{O}_5\text{SO}_3$  ein. Da  
 mit Wasser in Schwefelsäure, Stickoxyd und  
 ure spaltet, so hält Hasenbach für sie die

Armstrong'sche Formel  $\left. \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} \right\} \Theta \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$  für wahrschein-  
lich. Mit Schwefligsäureanhydrid verband sich Untersalpetersäure zu einer weißen festen Masse, die aber, da die Darstellung in größeren Quantitäten nicht gelang, nicht näher untersucht wurde. Hasenbach hält sie auf Grund einiger allerdings nur mit kleinen Mengen ausgeführter Analysen für  $\text{SO}_2 \cdot \text{NO}_2$ . Kohlenoxyd wurde durch Untersalpetersäure zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Kohlensäure oxydirt, zum Theil verband es sich damit zu einer sehr flüchtigen Flüssigkeit, die sich mit Wasser unter Aufbrausen zersetzte. Dieselbe ist ebenfalls nicht weiter untersucht. Auf Benzol wirkte die Untersalpetersäure unter Bildung von Nitrobenzol und Oxalsäure ein. Bei Zusatz von Schwefelsäure zu dem Gemisch von Benzol und Untersalpetersäure bildete sich unter Entwicklung eines Theiles der Untersalpetersäure nur Nitrobenzol, wahrscheinlich nach der Gleichung :



L. Carius (1) hat die Zersetzung der Salpetersäure in der Wärme studirt. Die Bestimmung der specifischen Gewichte (2) der Gase, welche sich durch Erhitzen der Salpetersäure bilden, gab folgende Resultate :

Chlorid,  
Bromid und  
Cyanid der  
Salpeter-  
säure.

Zersetzung  
der Salpeter-  
säure durch  
die Wärme.

| Temperatur der<br>Zersetzung | Specifisches Gewicht des Dampfgemenges |           |       |
|------------------------------|----------------------------------------|-----------|-------|
|                              | Luft = 1                               | Differenz | H = 1 |
| 86°                          | 2.05                                   |           | 29.6  |
| 100°                         | 2.02                                   |           | 29.1  |
| 130°                         | 1.92                                   | 0.10      | 27.6  |
| 160°                         | 1.79                                   | 0.18      | 25.8  |
| 190°                         | 1.59                                   | 0.20      | 23.0  |
| 220°                         | 1.42                                   | 0.17      | 20.4  |
| 250°                         | 1.29                                   | 0.13      | 18.6  |
| 256°                         | 1.25                                   |           | 18.0  |
| 265°                         | 1.24                                   |           | 17.9  |
| 312°                         | 1.23                                   |           | 17.8  |

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 828. — (2) Die Bestimmung geschah nach der Methode von Dumas und zur Controle nach einer neuen, von Carius selbst herrührenden.

Das spec. Gewicht dieser Gase bleibt also von etwa 312° constant; es scheint also *keine Aenderung* in der Zusammensetzung der letzteren mehr stattzufinden; daher ist es 18 ( $H = 1$ ), d. h.  $\frac{4}{7} \cdot 31.5$  dem spec. Gewichte des Salpetersäuredampfes, dieses spec. Gewicht muß gerade eintreten, wenn die Zersetzung nach der folgenden Gleichung



statt ist. Es wird also die auch sonst unwahrscheinliche Annahme, daß salpetrige Säure in dem Dampfgehalt enthalten sei, widerlegt. Um die Mengen des freien Sauerstoffs annähernd zu bestimmen, wurde Salpetersäure mit Luft eingeschlossen erhitzt, und aus der Zunahme der Luft nach dem Öffnen über Wasser die Menge des freibleibenden Sauerstoffs erhalten. Carius hat folgende Zahlen:

*1 g Salpetersäure liefert Sauerstoffgas :*

|  | Bei Anwesenheit von Luft |            |            | Berechnet  |
|--|--------------------------|------------|------------|------------|
|  | 15 cbcm                  | 250 cbcm   | 1200 cbcm  |            |
|  | 13.08 cbcm               | 15.47 cbcm | 16.89 cbcm | 17.26 cbcm |
|  | 22.70 "                  | 33.30 "    | 38.45 "    | 37.26 "    |
|  | 23.89 "                  | —          | 50.80 "    | 52.05 "    |

Die Sauerstoffmenge steigt bis zum gewissen Punkte mit der beigemengten Luft und mit der Zersetzungstemperatur; über 200° etwa wurden aber für gleichen Luftgehalt annähernd *gleiche Mengen Sauerstoff* gefunden. Bestimmt man endlich aus den spec. Gewichten der Dampfe die freigewordenen Sauerstoffmengen, so sind diese 200° annähernd gleich den bei viel Luft gefundenen.

Die spec. Gewichte der Dampfgemenge läßt sich berechnen, wie viel Procenle Salpetersäure sich nach der angegebenen Gleichung bei verschiedenen Temperaturen zerlegt haben und wie viel Sauerstoff gebildet ist. Man erhält so folgende Tabelle:

| Temp. der Zersetzung | Spec. Gew. $H = 1$ | Procente der Zersetzung | Sauerstoff aus 1 g $HNO_3$ |
|----------------------|--------------------|-------------------------|----------------------------|
| 86°                  | 29.6               | 9.53                    | 8.43 cbcm                  |
| 100°                 | 29.1               | 11.77                   | 10.41 "                    |
| 130°                 | 27.6               | 18.78                   | 16.62 "                    |
| 160°                 | 25.8               | 28.96                   | 26.22 "                    |
| 190°                 | 23.0               | 49.84                   | 43.69 "                    |
| 230°                 | 20.4               | 72.07                   | 68.79 "                    |
| 250°                 | 18.6               | 98.08                   | 82.80 "                    |
| 256°                 | 18.0               | 100.00                  | 88.47 "                    |

G. Lemoine (1) hat Untersuchungen über die wechselseitige Umwandlung der beiden allotropischen Zustände des Phosphors angestellt. Die Versuche wurden sämtlich bei der Siedetemperatur des Schwefels (440°) im Deville'schen Apparat ausgeführt. Die Ballons (von 60 bis 600 cbcm Inhalt) wurden nach Einfuhr des Phosphors luftleer gemacht, verschlossen und dann in allen ihren Theilen auf 440° erhitzt. Nach einiger Zeit wurde dann um intermediäre Temperaturen zu vermeiden sehr schnell mit warmem Wasser gekühlt und die beiden Modificationen des Phosphors durch Schwefelkohlenstoff getrennt und quantitativ bestimmt. Lemoine schließt aus Seinen sehr zahlreichen Versuchen, daß die Umwandlung des Phosphors vor allem eine Dampftensionserscheinung ist; die Schnelligkeit der Umwandlung hängt sehr von der Menge ab, von welcher man ausgeht, sie nimmt ab, je mehr man sich einer Grenze nähert. Aber welche der beiden allotropen Modificationen man auch anwendet, immer neigt sich die Umwandlung derselben Grenze, ungefähr 3.6 g gew. Phosphor im Liter zu.

Phosphor.  
Umwandlung  
der allotropi-  
schen Zustän-  
de des Phos-  
phors in ein-  
ander.

A. Stiasny (2) hat Phosphor unter einer Glasglocke verbrennen lassen, unter welche ein Schälchen mit einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali gestellt war. Zu-

Verbrennung  
des Phosphors  
neben dop-  
pelt - chrom-  
Kali.

(1) Compt. rend. 33, 797, 887 u. 990; Zeitschr. Chem. 1871, 477; Ann. chim. phys. [4] 34, 129; Bull. soc. chim. [2] 18, 8. —  
(2) Dingl. pol. J. 1899, 414.

erst bildeten sich wie sonst dicke Nebel von Phosphorsäureanhydrid, als aber der Sauerstoffgehalt zu gering war, phosphorige Säure, welche nun einen Theil der Chromsäure des zweifach-chromsauren Kali's zu Chromoxyd reducirte. Die Reaction war von einer Grünfärbung der entstandenen Dämpfe begleitet; der zurückbleibende Phosphor sublimirte gleichsam in das Schälchen, während er in die rothe Modification überging.

Phosphor  
gegen Ammoniak.

T. A. Commaille (1) hat Seine Untersuchungen (2) über die Einwirkung des Ammoniaks auf Phosphor fortgesetzt. Blondlot (3) hatte angegeben, man erhalte durch die Einwirkung dieser Substanzen aufeinander zuerst eine grüne, dann eine schwarze Verbindung. Commaille hat nun letztere unter mannigfacher Variirung der Einwirkungsart darzustellen versucht, aber nur einen grünlichen, mehr oder weniger dunklen Körper erhalten, der nichts weiter als die von Ihm schon früher beschriebene Verbindung  $P^3H$  war, welche eine Spur Ammoniak aufgenommen hatte. Gasförmiges Ammoniak wirkt gar nicht oder doch nur sehr wenig auf Phosphor ein, eben so wenig eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak. Aber alkoholische Lösungen von Ammoniak zwei und einen halben Monat mit Phosphor in Berührung gelassen, erzeugten nichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas, das eben erwähnte grünliche Pulver und kleine Krystalle, welche wahrscheinlich phosphorigsaures oder unterphosphorigsaures Ammoniak waren. Der Alkohol im Wasserbade verdunstet, lieferte eine syrupdicke Masse, aus welcher sich wenig Krystalle unbekannter Natur absetzten.

Phosphor  
gegen Terpen-  
tinöl.

Nach Untersuchungen von H. Köhler (4) und Schimpf beruht die antidotarische Wirkung des Terpen-  
tinöls bei Phosphorvergiftungen darauf, daß der Phosphor

(1) Monit. Scientif. [3] 1, 701. — (2) Jahresber. f. 1869, 234. —  
(3) Jahresber. f. 1868, 186. — (4) Berl. klin. Wochenschrift 1870, 50  
durch Dingl. pol. J. 1870, 510.

sich mit Terpentinöl zu einer unschädlichen Verbindung, der *terpentinphosphorigen* Säure, verbindet. Diese Verbindung ist schon von Jonas (1) beschrieben, aber nicht näher untersucht. Man erhält sie nach Köhler und Schimpf, wenn man in zwei Pfund gewöhnliches (sauerstoffhaltiges) Terpentinöl, welches auf 40° erwärmt ist, nach und nach 1½ Loth Phosphor einträgt, mit der Vorsicht, den Kolben vom Sandbade zu entfernen, wenn der Phosphor geschmolzen, und dann zu schütteln. Beim Erkalten scheidet sich überschüssiger, schnell roth werdender Phosphor und ein Theil der Verbindung als krystallinische, wallrathähnliche Masse aus, welche man durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen kann. Die Mutterlauge giebt noch mehr der Verbindung und erstarrt zuletzt vollständig. Aus der Lösung von Phosphor in reinem sauerstofffreiem Terpentinöl scheidet sich der Phosphor unverändert wieder ab. Hat das Terpentinöl längere Zeit am Lichte gestanden, so kann sich der Phosphor mit demselben entzünden. — Die *terpentinphosphorige* Säure ist weiß, reagirt sauer und läßt sich an der Luft nicht aufbewahren, indem sie sich in eine klebrige, nach Kienöl riechende harzige Substanz verwandelt, in welcher sich Phosphorsäure direct nachweisen läßt. Ueber 50° schmilzt sie unter Zersetzung zu einer gelben Harzmasse; im Wasserstoffstrom zersetzt sie sich bei 40° unter Entwicklung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas. Sie löst sich in Alkohol, Aether, Benzol und Alkalien. Mit den Erden und Metalloxyden bildet sie unlösliche Salze. Die Analyse des *Barytsalzes* führte zu der Formel  $C_{20}H_{15}PO_4Ba$ . — Von dieser Säure vertragen Kaninchen und Hunde 0·03 bis 0·3 g in alkoholischer Lösung, nur die Körpertemperatur sinkt. Die Säure wird durch den eigenthümlich campherartig riechenden Harn abgeschieden und geht bei der Destillation in das alkalisch

Phosphor  
gegen Ter-  
pentinöl.

(1) Ann. Chem. Pharm. 34, 238.

reagirende Destillat über. Letzteres zeigt die Reactionen der phosphorigen Säure, reducirt Sublimatlösung zu Calomel, und fällt aus Silberlösung metallisches Silber.

Phosphor-  
wasserstoff-  
gas.

Nach A. W. Hofmann (1) läßt sich reines von Wasserstoff freies Phosphorwasserstoffgas nur durch Zersetzung von Jodphosphonium durch Kalilauge oder Wasser erhalten. Man bringt das Jodphosphonium in erbsengroßen Stücken mit kleinen Glasstückchen gemischt in ein kleines Standgefäß, dessen doppelt durchbohrter Kautschukkork ein Trichterrohr mit Kugel und Hahn und ein Entwicklungsrohr trägt. Durch tropfenweises Zufließenlassen von Kalilösung (z. B. von gewöhnlicher Verbrennungslauge) erhält man dann ohne alle Erwärmung einen regelmäßigen Strom Phosphorwasserstoff, den man beliebig abbrechen und wieder in Gang setzen kann. Aus 7.3 g wird nahezu ein Normalliter des Gases erhalten. Dasselbe wird durch Chlorkalk völlig absorbiert, ist daher ganz frei von Wasserstoffgas. Es ist nicht freiwillig entzündlich, entzündet sich jedoch leichter als Phosphorwasserstoffgas, welches durch Schwefel der Selbstentzündlichkeit beraubt ist. Beim Durchleiten durch Salpetersäure, welche eine Spur salpetrige Säure enthält, wird es selbstentzündlich. Durch einen Tropfen rauchender Salpetersäure oder durch den Dampf von Chlor- oder Bromwasser wird es sogleich entzündet; eben so manchmal bei Absorptionsversuchen mit Chlorkalk. Die Entzündungstemperatur liegt höher als 100°, da es durch siedendes Wasser nicht entzündet wird. Es entzündet sich dagegen mitunter durch die Reibung des Glasstöpsels in einer Glasflasche.

Phosphorwasserstoffgas, durch Einwirkung von Phosphor auf Kaliumhydrat entwickelt, enthielt nur 15 Proc. Phosphorwasserstoffgas als Mittel aus zehn Bestimmungen.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 200; Berl. Acad. Ber. 1871, 84; Zeitschr. Chem. 1871, 380; Sill. Am. J. [3] 1, 140; Bull. soc. chim. [2] 15, 170.

Eine bessere Ausbeute wurde bei Steigerung der Menge des Phosphors im Verhältniß zur Kalilauge erhalten, eine noch bessere bei Anwendung von alkoholischer Kalilösung, indem dann das Gas 45 Volumproc. Phosphorwasserstoff enthielt. Auch durch Behandeln von Phosphorcalcium mit rauchender Salzsäure oder durch Zerlegung von krystallisirter phosphoriger Säure durch die Wärme konnte kein völlig reines Phosphorwasserstoffgas erhalten werden; bei einem sorgfältig geleiteten Versuche enthielt dieß Gas auf letztere Weise dargestellt noch 6·3 Volumproc. Wasserstoff.

Die Beobachtung, daß Phosphorchlorür sehr häufig einen röthlich-gelben Ring absetzt, wenn der Dampf desselben mit der feuchten Luft in Berührung ist, hat K. Kraut (1) veranlaßt, das Verhalten des Phosphorchlorürs zu Wasser zu untersuchen. Wird Phosphorchlorür in Eiswasser unter stetem Umrühren eingetropft, mit der Vorsicht, daß sich kein unzersetztes Chlorür am Boden ablagert, so geht die Zersetzung ganz in bekannter Weise vor sich und aus der kaum sichtbar getrübten Flüssigkeit setzt sich, wenn überhaupt, doch erst bei mehrtägigem Stehen eine äußerst zarte Phosphorhaut ab. Tropft man dagegen dasselbe Chlorür in siedendes Wasser, so bringt jeder Tropfen lebhaftes Zischen und Feuererscheinung, sowie eine dicke Abscheidung von amorphem Phosphor hervor. Bei Anwendung von mäßig warmem Wasser tritt ohne Feuererscheinung eine erhebliche Abscheidung von Phosphor ein. Viel Phosphor entsteht auch, wenn man Phosphorchlorür mit wenig Wasser, d. h. mit etwas phosphoriger Säure destillirt, unter gleichzeitiger Bildung von Orthophosphorsäure. Diese Reaction läßt sich durch die Gleichung

Zersetzung  
des  $\text{PCl}_3$  durch  
Wasser.



oder

(1) Ann. Chem. Pharm. 150, 882; Zeitschr. Chem. 1871, 320; Bull. soc. chim. [2] 10, 71.

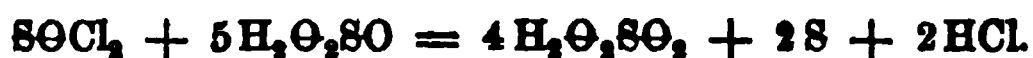


Zersetzung  
des  $\text{PCl}_5$  durch  
Wasser.



ausdrücken. *Phosphorbromür* verhält sich beim Destilliren mit Phosphorigsäurehydrat wie das Chlortür, nur scheint die Zersetzung bei etwas höherer Temperatur einzutreten.

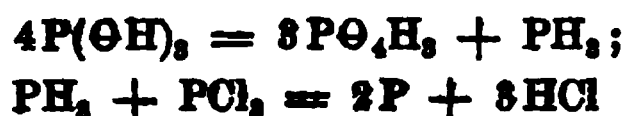
Kraut vergleicht das Verhalten des Phosphorchlortürs gegen Wasser mit demjenigen des Thionylchlortürs (1) gegen heißes Wasser:



A. Geuther (2) hat die Versuche Kraut's wiederholt und bestreitet die Richtigkeit einiger derselben. Sowohl Phosphorchlortür, welches mit überschüssigem Phosphorsuperchlorid versetzt und dann fünfmal rectificirt war, als solches, welches mit überschüssigem Phosphor versetzt und dann im Wasserbade destillirt war, brachte mit Wasser von gewöhnlicher Zimmertemperatur keine Ausscheidung von Phosphor hervor; dasselbe war der Fall, als das Wasser auf 60° bis 80° und bis nahe zum Kochen erhitzt wurde. Anders verlief die Reaction, als sehr wenig Wasser in einem weiten Probirrohr, welches auf 100° erwärmt war, mit Phosphorchlortür zusammengebracht wurde. In diesem Falle entstand eine Feuererscheinung, bestehend in einer fahlen, wenig glänzenden Flamme. Nach Geuther geht hierbei die Sache so zu, daß das Phosphorchlortür in den Röhrchen zum Theil dampfförmig wird, dieser Dampf sich mit Wasserdampf in Chlorwasserstoff und phosphorige Säure zersetzt und diese letztere in fein vertheiltem und wahrscheinlich beträchtlich heißem Zustande durch den Sauerstoff der im Röhrchen gegenwärtigen Luft zu Phosphorsäure verbrennt. In manchen Fällen, jedoch nicht immer, bemerkt man nach Vollendung der Reaction eine sehr geringe Menge von fein vertheiltem rothem Phosphor, welche wahrscheinlich durch Zersetzung der phosphorigen Säure durch die bei der Ver-

(1) Carius, Ann. Chem. Pharm. **103**, 330. — (2) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. **7**, 112; J. pr. Chem. [2] **4**, 440.

brennung des größten Theils derselben im Sauerstoff hervorgebrachte höhere Temperatur gebildet wird. In einem Röhrchen, aus welchem man durch lebhaftes Kochen des darin befindlichen Wassers alle Luft entfernt hat, tritt durch Phosphorchlorür weder die Feuerscheinung, noch eine Abscheidung von Phosphor ein. — Dafs bei der Destillation von Phosphorchlorür mit phosphoriger Säure freier Phosphor und Orthophosphorsäure entstehen, bestätigt G e u t h e r. Phosphoroxychlorid bildet sich hierbei nicht. Die für diese Zersetzung von Kraut aufgestellte Gleichung fafst G e u t h e r als in den zwei Phasen



verlaufend auf.

A. Michaelis (1) hat Seine Untersuchungen über die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Anhydride und Chloride fortgesetzt (2). Es stellte sich im Allgemeinen heraus, dafs wenn in der auf das Phosphorchlorür einwirkenden Verbindung ein Körper enthalten war, der grofse Affinität zum Chlor hatte, viel Phosphorsäure und wenig Phosphoroxychlorid gebildet wurde. So bildeten z. B. die meisten Metalloxyde Chlormetall, phosphorsaures Salz und wenig Phosphoroxychlorid. Direct zu Metall reducirt wird nur das Bleioxyd. Antimon macht aus Phosphorchlorür den Phosphor frei unter Bildung von Antimonchlorür. Danach hat also das Antimon die grösste Affinität zum Chlor.

Einwirkung  
von  $\text{PCl}_5$  auf  
Chloride und  
Anhydride.

Flüssiges *Schwefligsäureanhydrid* (3) mit Phosphorchlorür durch ein glühendes Rohr geleitet, bildete Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid unter gleichzeitigem Absatz von freiem Schwefel an den kälteren Stellen des Rohres :

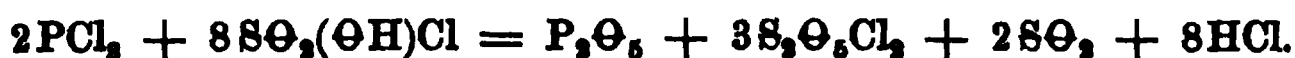


(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. 3, 110; J. pr. Chem.

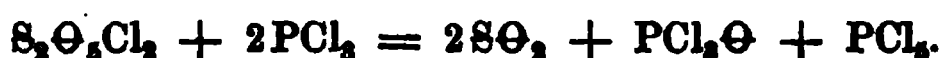
[2] 4, 449. — (2) Jahresber. f. 1870, 280. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 281.

Einwirkung  
von  $\text{PCl}_3$  auf  
Chloride und  
Anhydride.

*Sulfurylhydroxylchlorid* wirkte schon in der Kälte auf Phosphorchlorür ein, unter Entwicklung von schwefliger Säure und Salzsäure. Die Einwirkung verlief nach der Gleichung:



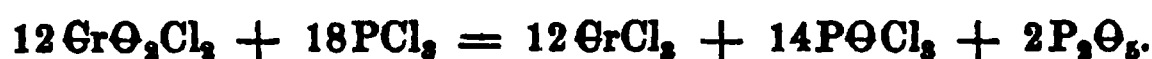
Phosphorchlorür und *Pyrosulforylchlorid* wirkten ebenfalls schon in der Kälte auf einander:



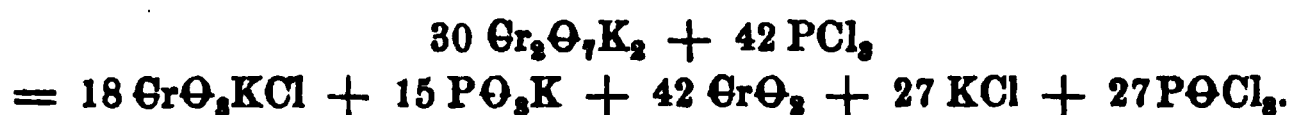
*Chromacichlorid* darf man wegen der Heftigkeit der Einwirkung nur tropfenweise zu stark abgekühltem Phosphorchlorür fließen lassen. Jeder Tropfen verursacht lebhaftes Zischen und Feuererscheinung, die jedoch nur zuerst sichtbar ist, indem sich die Retorte bald mit einem undurchsichtigen blaugrünen Anflug beschlägt. Die letzten Tropfen verursachen zuweilen Detonation. Die Reaction verlief nach der Gleichung:



Indem aber das Phosphorsuperchlorid theilweis auf das Anhydrid einwirkte, entstand noch mehr Oxychlorid:



Phosphorchlorür mit *Kaliumdichromat* zwei Tage lang auf  $166^\circ$  erhitzt, hatte theilweis das Dichromat in chlorchromsaures Kali übergeführt, vielleicht nach der Gleichung:

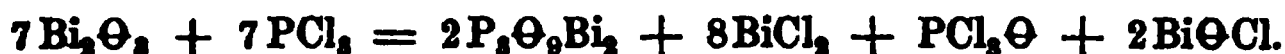


Phosphorchlorür und *Antimonigsäureanhydrid* bildeten amorphen Phosphor und Antimonchlorür. Da sich nun bei der Einwirkung (1) von  $\text{PCl}_3$  auf  $\text{As}_2\text{O}_3$  Phosphorsäureanhydrid, Chlorarsen und freies Arsen gebildet hatten, so lag die Vermuthung nahe, daß das auf analoge Weise freigewordene Antimon Phosphor aus dem Chlorür abgeschieden hatte. Diefß wurde auch durch den directen Ver-

(1) Jahresber. f. 1870, 281.

such bestätigt. Arsen und Wismuth mit Phosphorchlorür erhitzt, schieden nur Spuren von Phosphor ab. Daraus folgt daß Antimon, wenigstens bei höherer Temperatur, größere Affinität zum Chlor hat als Phosphor, Arsen und Wismuth. — *Antimonsäureanhydrid* und *Wismuthoxyd* zersetzten sich mit Phosphorchlorür nach den Gleichungen :

Einwirkung  
von  $\text{PCl}_3$  auf  
Chloride und  
Anhydride.



Phosphorchlorür und Bleioxyd auf  $160^\circ$  erhitzt wirkten nicht auf einander ein, wurde aber Bleioxyd mit Phosphorchlorür befeuchtet und direct über der Lampe erhitzt, so erfolgte unter Erglühen und Flammenerscheinung heftige Einwirkung, indem viel Blei reducirt wurde :

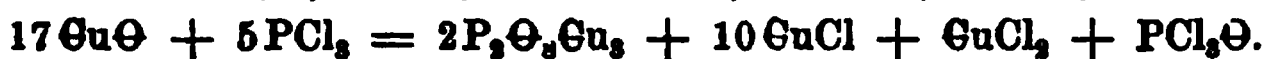


Dieser Versuch ist sehr geeignet, die reducirende Wirkung des Phosphorchlorürs zu demonstrieren.

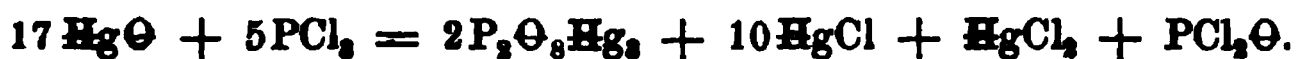
Bleisuperoxyd wirkt auf erwärmtes Phosphorchlorür unter Feuererscheinung ein, gemäß der Gleichung :



Zinnoxid und Kupferoxyd wirkten bei  $160^\circ$  auf Phosphorchlorür nach der Gleichung ein :



*Kupferoxyd* mit Phosphorchlorür befeuchtet und ziemlich stark über der Lampe erhitzt, wird nach obiger Gleichung unter Erglühen und Flammenerscheinung zersetzt. Gefälltes Quecksilberoxyd wirkt schon in der Kälte auf Phosphorchlorür, krystallisirtes erst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf  $160^\circ$  gemäß der Gleichung :



*Molybdänsäure* färbte sich in der Kälte mit Phosphorchlorür unter Erwärmen blau, beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf  $160^\circ$  färbte sich der Röhreninhalt braun. Die Einwirkung verlief hierbei nach der Gleichung :



*olframsäure* mit Phosphorchlortür selbst bis  $200^\circ$  färbte sich nur oberflächlich grün, ohne sonst verändert zu werden. Auch auf Mangansuperoxyd und Manganperoxyd übt das Phosphorchlortür keine Wirkung aus.

Geuther und A. Michaelis (1) ist es gelungen, wöhnliche Phosphoroxychlorid und das Phosphoroxychlorid im festen Zustande zu erhalten. Kühlt man hnen reines Phosphoroxychlorid einige Zeit auf  $0^\circ$ , so bleibt es flüssig, meist auch noch, wenn es umtelt wird; berührt oder reibt man aber mittelst eines

Glasstabes innerhalb der Flüssigkeit die Gefäßso erstarrt es sofort krystallinisch. Die langen farbblätterigen oder säulenförmigen Krystalle schmelzen

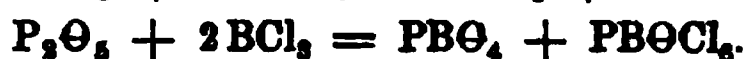
—  $15^\circ$  wieder. Sie sind unter dieser Temperatur ständig und können längere Zeit auf Eis liegen, ohne zu zersetzen. Ein kleiner Krystall davon verne auf —  $2^\circ$  abgekühlte größere Masse flüssigen oxide leicht völlig zum Erstarren zu bringen. Das oxobromchlorid  $\text{PO}_2\text{BrCl}$  erstarrt beim Abkühlen zu großen, farblosen, blätterigen Krystallen, welche +  $11^\circ$  wieder flüssig werden. Es sieht so aus,  $\text{POCl}_2$ ,  $\text{POBrCl}$ , und  $\text{POBr}$  isomorph wären.

W. Cronander (2) sucht zu beweisen, daß das oxochlorid nicht  $\text{PO}_2\text{Cl}_2$ , sondern  $(2\text{PO}_2)_2$ ,  $3\text{PCl}_5$  ist sei.

Phosphoroxychlorid vereinigt sich, nach G. Gustav-), äußerst leicht, unter Zischen, mit Chlorbor. Die shende Verbindung  $\text{PB}\theta\text{Cl}_2 = \text{P}\theta\text{Cl}_2 + \text{BCl}_3$  kann durch anhaltendes Sublimiren völlig wieder in ihre enten zerlegt werden. Schon bei gewöhnlicher

Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 769; Jenaische Zeitschr. f. Med. u. W., 106; Bull. soc. chim. [3] 18, 388. — (2) Deutsch. ch. 1871, 752. — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 417.

Temperatur entweicht, wenn auch langsam, Borchlorid. Durch Wasser und feuchte Luft wird die Verbindung sofort zersetzt. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr schmilzt sie bei  $73^{\circ}$ . — Dieser Körper kann auch durch Erhitzen von Borsäureanhydrid mit Phosphoroxychlorid oder von Phosphorsäureanhydrid mit Borchlorid im zugeschmolzenen Rohr erhalten werden :



Die hierbei in den Röhren zurückbleibende Masse  $\text{PB}\Theta_4$  bildet zunächst wohl nur ein Gemenge oder eine sehr lockere Verbindung :  $2\text{PB}\Theta_4 = \text{P}_2\Theta_5 + \text{B}_2\Theta_3$ , da aus der wässerigen Lösung erst Borsäure auskrystallisirt. Glüht man sie aber, so wird sie unlöslich in Wasser, löslich aber in Alkalien unter Bildung von borsaurem und phosphorsaurem Salz. Es hatte sich durch das Glühen also offenbar die schon von A. Vogel (1) beschriebene Verbindung  $\text{PB}\Theta_4$  gebildet.

A. Geuther und A. Michaelis (2) haben durch Einwirkung von Untersalpetersäure oder salpetriger Säure auf stark abgekühltes Phosphorchlorür neben Phosphoroxychlorid  $\text{POCl}_3$  das Chlorid der Pyrophosphorsäure  $\text{P}_2\Theta_5\text{Cl}_4$  erhalten. Dasselbe ist eine farblose Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei  $215^{\circ}$  liegt, welche sich aber nicht völlig unzersetzt destilliren läßt, indem ein Theil derselben dabei in  $\text{POCl}_3$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  zerfällt, nach der Gleichung :

Pyrophos-  
phorsäure-  
chlorid.



Die Dämpfe dieses Chlorids rauchen an der Luft wie wasserfreie Schwefelsäure und verkohlen den Kork. Spec. Gew. bei  $7^{\circ} = 1.58$ . Mit Wasser zersetzt es sich sofort unter Bildung von Salzsäure und gewöhnlicher Phosphor-

(1) Jahresber. f. 1870, 286. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 766; Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. 7, 103; Bull. soc. chim. [2] 18, 281.

1 Michaelis geben dem Chloride :



arch bewiesen, daß dies Chlorid mit drei Mol. Phosphoroxychlorid, mit zwei Mol.  $\text{PCl}_2\text{Br}\ominus$  und ein Mol. 2 Gleichungen :



ird das Pyrophosphorsäurechlorid in zt :



das Pyrochlorid mit Wasser nicht nliche Phosphorsäure liefert, kommt re vielleicht nicht die Formel  $(\ominus)_2$ , sondern eine unsymmetrische

) zu. — Es wurde noch ver-  
rsäurechlorid durch Einwirkung von  
Phosphoroxychlorid, gemäß der Glei-  
 $\text{Cl}_3 = \text{P}\ominus\text{Cl}_2 - \ominus - \text{P}\ominus\text{Cl}_2 + 2\text{N}\ominus\text{Cl}_2$ ,  
nähliche Einwirkung von  $\text{P}_2\ominus_5$  auf  
s jedoch mit negativem Erfolg. Auch  
s Pyrophosphorsäurebromids durch  
oder  $\text{N}_2\ominus_5$  auf  $\text{PBr}_3$  gelang nicht;  
liches Phosphoroxybromid und Phos-

1 (1) bemerkt in Bezug auf diese  
lurch Erhitzen äquivalenter Mengen  
und Phosphoroxychlorid im zuge-

schmolzenen Rohr bis auf 200° während 36 Stunden ein sehr dickflüssige, durchsichtige Masse erhalten habe, welche voraussichtlich das nach der Gleichung  $P_2O_5 + P\Theta Cl_2 = 3P\Theta_2Cl$  gebildete *Metaphosphorsäurechlorid* enthalten wird.

Nach T. E. Thorpe (1) läßt sich Phosphorsulfchlorid sehr leicht durch Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf Phosphorsuperchlorid erhalten :



Beide Substanzen in diesem Verhältniß in ein Glasrohr eingeschlossen, wurden bei 150° in wenigen Minuten unter Bildung von reinem Phosphorsulfchlorid verflüssigt. Dasselbe siedet bei 126° unter 770 mm B., sein Dampf ist äußerst reizend, mit Luft verdünnt dagegen aromatisch angenehm.

A. Michaelis (2) beschreibt einige Eigenschaften des Phosphorsulfobromids. Dasselbe bildet nach ihm gelbe Octaëder, die aus einer Lösung in Phosphorbromid leicht gut ausgebildet erhalten werden können. Es hat einen aromatischen, die Augen heftig reizenden Geruch und schmilzt bei 35°; einmal geschmolzen zeigt es sehr schön die Eigenschaft der Ueberschmelzung. Das Phosphorsulfobromid ist nicht unzersetzt destillirbar, indem sich unter Abscheidung von Schwefel ein eigenthümlicher Körper bildet, den Michaelis später beschreiben will. Es ist in Aether, Schwefelkohlenstoff, Phosphorchlorür und Phosphorbromür leicht löslich, mit Wasser, selbst mit siedendem, zersetzt es sich nur langsam (3) unter Bildung von Schwefelwasserstoff, Schwefel, Phosphorsäure und phosphor-

(1) Chem. News 34, 185; Zeitschr. Chem. 1871, 467; Phil. Mag. (4) 42, 305; Bull. soc. chim. [2] 18, 284. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 777; Bull. soc. chim. [2] 18, 283; ausführlichere Angaben über Darstellung und Eigenschaften finden sich Ann. Chem. Pharm. 184, 36 (1872). — (3) Michaelis bemerkt hierbei, daß auch Phosphorsulfchlorid nur schwer von Wasser angegriffen werde und theilweise mit diesem überdestillirt werden könne.



Säure. Dieselben Producte erhält man durch Zersetzung mit Ammoniak. Mit Phosphorsuperochlorid geht die Zersetzung vor sich :



L. B. Shuttleworth (1) bespricht die Vorschriften englischen und amerikanischen Pharmacopoe für die Darstellung verdünnter Phosphorsäure.

Nach E. N. Horsford (2) bildet sich durch Glühen eines Gemenges von reinem Sand und dreibasisch-phosphorsaurem Silber das entsprechende Salz der Metaphosphorsäure.

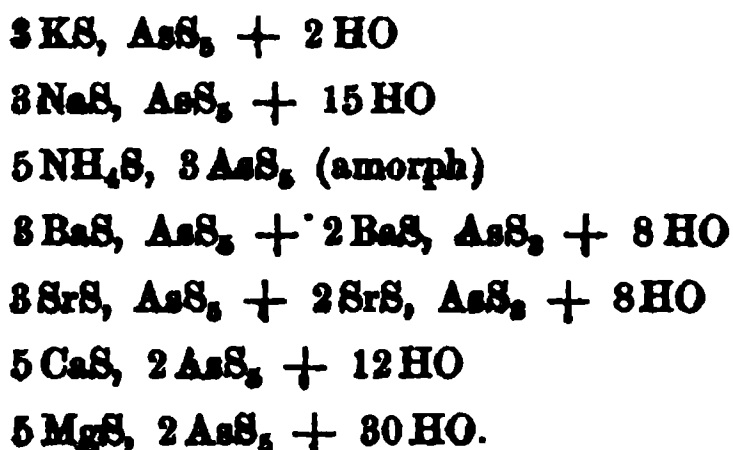
I. A. Smith (3) hat verschiedene Sorten Pyrit und untersucht in ihnen in der Technik erhaltenen Producte auf Arsen. Er zieht aus Seinen Bestimmungen den Schluß, das Arsen der Pyrite in viele technische Producte übergeht und in manchen sich anhäuft.

A. F. Nilsson (4) hat die Sulfide des Arsens zum Gegenstande einer ausführlichen Untersuchung gemacht. Er constatirt nach ihm nur die Verbindungen  $\text{AsS}_2$ ,  $\text{AsS}_3$ ,  $\text{AsS}_4$ . Das schwarze Sulfür  $\text{AsS}_2$  von Berzelius,  $\text{AsS}_{10}$  und  $\text{AsS}_{12}$  waren nur Gemenge. Das Arsen- $\text{AsS}_2$  hat nicht das Vermögen, Salze zu bilden; es giebt mit alkoholischen Sulfhydraten braune amorphe Niederschläge von der allgemeinen Formel  $\text{RS}_2$ ,  $\text{AsS}_2 + n\text{aq.}$  Das weisbaisische Salz wurde nur von Strontium erhalten. Die weisbaisischen Salze wurden im luftleeren Raume, öfter gut getrocknet erhalten, nämlich von Ba und Sr  $2\text{RS}_2$ ,  $\text{AsS}_2$ , von Ca sogar  $7\text{CaS}$ ,  $\text{AsS}_2 + 25\text{HO}$ . In wahren Alkalien geht eine ganz andere Reaction vor; bei Ka und Na entsteht unter Abscheidung von elementarem Arsen  $3\text{RS}_2$ ,  $\text{AsS}_2 + n\text{aq.}$ , bei  $\text{NH}_4\text{S}$ , HS

Pharm. J. Trans. [3] 20, 284. — (2) Am. Chemist [2] 2, 284. — (3) Chem. News 22, 221; Am. Chemist [2] 2, 52. — (4) Deutsch. Chem. Ber. 1871, 989 (corr.).

bildet sich nur  $\text{NH}_4\text{S}$ ,  $3 \text{AsS}_3$ , indem sich mit dem Schwefelwasserstoff auch Schwefelammonium verflüchtigt. Aehnliche saure Salze entstehen beim Behandeln der einbasischen Salze mit Wasser. Die *dreifach-sauren* Salze werden auch gebildet, wenn eine kochende Lösung von Soda oder kohlensaurem Kali mit  $\text{AsS}_3$  gesättigt wird. Das Calciumsalz giebt mit kaltem Wasser, braunes  $\text{CaS}$ ,  $4 \text{AsS}_3 + 10 \text{aq.}$  mit warmem gelbes  $\text{CaS}$ ,  $9 \text{AsS}_3$ . Die Sättigungscapacität des Arsensulfids ist also sehr geräumig, indem Salz mit 1, 2, 3, 4, 6, 9  $\text{AsS}_3$  auf ein Atom  $\text{RS}$  und ausserdem basische Salze mit 2, 3, 7  $\text{RS}$  auf  $\text{AsS}_3$  existiren. — Das mit Salzsäure aus verdünnter Lösung von Natriumsulfarseniat ausgefällte Sulfid ist ein Sulfhydrat  $\text{AsS}_3, 3 \text{HS}$ , das nur bei fortgesetztem Kochen mit Wasser seinen Schwefelwasserstoffgehalt vollständig verliert. Bei Auflösung von  $\text{AsS}_3$  in alkalischen Sulfhydraten wurden folgende Salze erhalten :

Sulfide des Arsens.



C. W. Blomstrand begleitet diese Abhandlung mit einigen theoretischen Betrachtungen über die Constitution dieser Verbindungen.

Kocht man, nach Rieckher (1), frisch gefälltes Arsensulfür mit überschüssiger Eisenchloridlösung und etwas Salzsäure, so wird das Arsensulfür unter Reduction des Eisenchlorids in Arsenchlorür verwandelt, welches völlig überdestillirt. In Bezug auf die Bedeutung dieser Reaction für analytische Chemie verweisen wir auf den betreffenden Theil dieses Berichtes.

Umwandlung von Arsensulfür in -chlorür.

(1) N. Jahrb. Pharm. 33, 9.

Umwandlung  
von Arsen-  
säure in Ar-  
senchlorür.

Nach J. Mayrhofer (1) wird Arsensäure concentrirter Salzsäure unter Entwicklung von  $\text{H}_2$  und in Arsenchlorür umgewandelt. Verdünnt wirken diese Reduction nur theilweis; so giebt von 1.1 spec. Gew. bei der Destillation mit A noch Spuren von Arsen und eine solche v spec. Gew. (nach Fresenius und Souchay) (mehr im Destillat. Arsensäureanhydrid wirkt conc. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Arsenchlorür unter Chlorentwicklung um Zersetzung dauerte bei 45 g Arsensäure etw. 24 Stunden. Führt man diesen Versuch so aus, daß Arsensäureanhydrid durch eine Kältemischung bis  $-20^\circ$  abgekühlt wird, hält man nicht  $\text{AsCl}_3$ ; auch durch Einleiten abgekühltes Arsenchlorür konnte dies nicht erreicht werden.

Bor-  
säure und  
Schwefelsäure-  
anhydrid.

Nach C. Schultz-Sellac (3) liefert die Borsäure in conc. Schwefelsäure beim Einengen eine zähflüssige bis glasharte Masse, welche nicht ohne Zersetzung erhalten werden kann. Borsäure in rauchender Schwefelsäure, so daß nur noch schwach raucht, so bilden sich nach dem Abkühlen blättrige Krystalle von der Zusammensetzung  $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3$ . Da diese beim Erhitzen  $\text{SO}_3$  abgeben, sie wohl nicht als  $\text{B}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$  angesehen werden können.

Borchlorid  
gegen Schwe-  
fel.

G. Gustavsohn (4) giebt an, daß Schwefelchlorid selbst bei anhaltendem Erhitzen auf  $200^\circ$  sich nicht zersetzt, sondern nur auf einander wirken.

Kohlen-  
stoff.  
Verhalten des  
Diamants in  
der Hitze.

R. v. Schrötter (5) hat sich durch die Versuche von Morren (6) über die Verbrennbarkeit des Diamants in der Hitze.

(1) Ann. Chem. Pharm. 1858, 326; Zeitschr. Cl. Bull. soc. chim. [2] 1860, 71. — (2) Jahresber. f. Chem. 1871, 12; Zeitschr. Chem. 1871, 12; Zeitschr. Chem. 1871, 12. — (3) In der S. 259 citirten Abhandlung. — (4) Wien. Anz. 1870, 462. — (5) Jahresber. f. 1870, 268.

veranlaßt gesehen, früher von Ihm angestellte Versuche mitzutheilen. Ein Diamant, welcher eine geschliffene, an den Rändern etwas verletzte, reine und ganz wasserhelle Raute bildete, wurde in einen kleinen, zur Hälfte mit gebrannter Magnesia gefüllten hessischen Tiegel gelegt, der übrige Raum des Tiegels ebenfalls mit gebrannter Magnesia fest ausgefüllt, der Tiegel mit einem Porcellandeckel geschlossen und in einen zweiten hessischen Tiegel so gestellt, daß er mit einer etwa einem Centimeter dicken Schichte von Graphit umgeben, den äußeren Tiegel nirgends berührte. Nachdem auch dieser Tiegel gut verschlossen war, wurde das Ganze dem Starkbrande des Porcellanofens an der heißesten Stelle ausgesetzt. Nach dem Erkalten zeigte sich der Diamant an seiner Oberfläche etwas matt, ohne die geringste Schwärzung oder Trübung im Innern. Als jedoch der Versuch so wiederholt wurde, daß der Diamant in Platinblech eingewickelt war, hatte das Platin, das zu einem Tropfen zusammengeschmolzen war, Kohlenstoff aufgenommen und der Diamant sein Aussehen gänzlich geändert. Er war nicht mehr weiß, sondern seine Oberfläche leicht geschwärzt und im Innern von schwarzen Streifen dendritisch durchzogen. Das Schwarz dieses Diamantes war ein reines, nämlich das des Rufses, also des amorphen Kohlenstoffs, während die natürlichen sogenannten schwarzen Diamanten immer nur weniger oder mehr dunkelbraun gefärbt erscheinen (1). Die Dichte des Diamants war durch das Glühen in Magnesia von 3.480 bei 18° C. auf 3.473, durch Glühen bei Berührung mit Platin auf 3.458 gesunken. Aus einer großen Reihe von spec. Gew.-Bestimmungen verschiedener Diamante ergab sich als mittlere Dichte bei 18.1°  $3.51432 \pm 0,00065$ . Schrauf (2) bestimmte die Dichte des großen Diamantes der kais. österreichischen Schatz-

Verhalten des  
Diamants in  
der Hitze.

(1) Vgl. Jacquelin, Ann. chim. phys. [3] 20, 459. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 54, 479.

nannt der „Florentiner“, zu 35143, Dufrenoy als Dichte des von Brasilien nach Europa 52.275 g schweren Diamantes Etoile du Sud an.

Arthelot (2) hat Kohlestückchen untersucht, an einem Meteorstein von Cranbourne (in der Melbourne, Australien) gefunden hatten. Es ist heraus, daß dieselben aus Graphit bestanden, die aus geschmolzenem Eisen abscheidet. Der Stein muß also eine sehr hohe Temperatur gehabt und schnell abgekühlt haben.

Dubrunfaut (3) verbrennt Zuckerkohle, mit trockenem Kupferoxyd gemischt, bei den Temperaturen, welche man bei organischen Analysen anwendet, und es geht leicht und vollständig unter denselben Verhältnissen in einem Strom überhitzter Wasserdämpfe oder Luft. Dubrunfaut folgert hieraus, daß die Kohle nicht nur unter dem Einfluß des Wassers, welches in  $H_2$  und  $CO$  zerlegt, verbrennen könne und daß Kohlen im trockenen Sauerstoff dieser eben doch Wasserstoffgehalt enthalten habe. Reine und trockene Gase sind aber noch unbekannt.

Leyser (4) theilt in einer vorläufigen Mittheilung die Analysen der in den Steinkohlen enthaltenen Nulsgroße Stücke einer harten dichten Kohle mit, die in einem mit ausgekochtem Wasser gefüllten Kolben erhitzt und die fortwährend sich entwickelnden Gase in einem Wasser aufgefangen. Die procentische Zusammensetzung derselben war :

Ber. f. 1855, 904. — (2) Compt. rend. 73, 494; Bull. Chim. 287. — (3) Compt. rend. 73, 1895; Zeitschr. Chem. 1871, 194. — (4) J. pr. Chem. [2] 4, 42; Dingl. 461; Chem. News 24, 271.

|                          | 1    | 2    |
|--------------------------|------|------|
| $\text{CO}_2$            | 16.9 | 22.4 |
| $\text{COH}_2$           | 20.4 | 22.8 |
| N                        | 53.3 | 48.0 |
| O                        | 1.7  | 4.1  |
| Verstoffe }<br>rührbar } | 7.7  | 11.1 |

entschieden, ob die vorher niemals Kohlenwasserstoffe erst durch das Erhitzen oder fertig gebildet in den Gasen. Diese Frage will Er durch Ausheben einer Quecksilberluftpumpe zu ent-

decken (1) wirkt Schwefel auf Vier- Wirkung  
von Schwefel  
auf  $\text{CCl}_4$ .  
chloroform leicht ein, nach der Gleichung:



beschreibt zwei neue Chlorbrom- Chlorbrom-  
kohlenstoff.  
kohlenstoffe. Der eine wird mit Brom (gleiche Moleküle) Erhitzen lang im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt, nach dem Öffnen desselben, wobei sehr viel eine Flüssigkeit erst mit alkalischem, dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Man erhält so eine Flüssigkeit, deren Analyse zu der des Chloroforms stimmt. Frisch destilliert ist dieselbe farblos, wird aber durch Ausscheidung von Brom gelblich. Sie ist ähnlich dem des Chloroforms Kohlenstoff. Spec. Gew. bei 0° = 1.482, bei 99.8° = 1.842. Gleichzeitig bildet sich noch in geringer Menge ein Gas, welches wahrscheinlich  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  ist. Erhitzen von Brom auf  $\text{C}_2\text{HCl}_6$  bei 200° entsteht eine Menge Gas ein fester Körper, den man durch Destillieren aus Alkohol gereinigt die

ensetzung  $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{Br}_2$  b  
 ähnlichen Geruch, s  
 und krystallisirt auch i

ung, welcher Paterno

nit der von Malagut  
 d Brom erhaltenen.

stitution  $\begin{array}{c} \text{CCl}_2\text{Br.} \\ | \\ \text{CCl}_2\text{Br.} \end{array}$

A. W. Hofmann (  
 ster bei  $100^\circ$  mit Sch  
 ch diesen den Induct  
 ntetand nicht das dem  
 ulfid.

Ballou (2) suchte nach  
 idig begrüßte „starre  
 3) nur eine Verbindu  
 lkohlenstoffs mit Wass

dafs beim Schmelzen  
 Schwefelkohlenstoffsch  
 t und auf seiner Oberfl

Eine quantitative  
 14 und 27.09 Proc.  
 früher von Duclaux  
 14 Proc. Als Er fer  
 r Schicht von absolute  
 Flüssigkeit eingeführten  
 stand kein fester Schw  
 lkohlenstoff verdunste  
 zeit von  $+20$  bis auf

iehe die S. 197 citirte Abh  
 , 118; Bull. soc. chim. [2]  
 1) Jahresber. f. 1867, 158.

stand nur sehr wenig Schwefelkohlenstoffschnee, wenn statt Weingeist concentrirte Schwefelsäure angewandt wurde. Durch die entstehende Abkühlung bildeten sich dann Krystalle des zweiten Hydrates der Schwefelsäure  $H_2SO_4 + H_2O$ . Starrer  
Schwefelkoh-  
lenstoff.

V. Wartha (1) entgegnet hierauf, daß Er ja gezeigt habe, daß Schwefelkohlenstoff mit absolut wasserfreiem Aether in der Caraffe der Carré'schen Luftpumpe verdampft erstarre, und daß auch absolut reiner und absolut trockener Schwefelkohlenstoff im hinreichend großen Vacuum plötzlich verdampft zum Theil fest werde. Daß sich kein fester Schwefelkohlenstoff gebildet habe, als Ballo den Schwefelkohlenstoff mit Alkohol oder Schwefelsäure bedeckt, sei natürlich, da nach Ballo's Angaben dabei nur eine Temperaturerniedrigung von  $-11.5^\circ$  resp.  $-9^\circ$  eingetreten sei und der feste Schwefelkohlenstoff, wie Er früher gezeigt, erst bei  $-12^\circ$  bis  $-13^\circ$  schmelze. Der Wassergehalt rühre daher, daß fester Schwefelkohlenstoff eben so wie feste Kohlensäure den Wassergehalt der Atmosphäre auf sich condensire.

Dem gegenüber bemerkt Ballo (2), daß Er auch keinen festen Schwefelkohlenstoff erhalten, als Er den mit Alkohol überschichteten Schwefelkohlenstoff durch Aufsetzen des betreffenden Gefäßes auf eine Kältemischung bis auf  $-18^\circ$  abgekühlt und dann einen Luftstrom eingeleitet habe, während unter Wasser verdampft sich schon bei viel höherer Temperatur auf dem Eis angewachsen die charakteristischen blumenkohlähnlichen Krystallisationen zeigten. Eben so wie das krystallisirte Schwefligsäurehydrat lasse sich auch der krystallisirte Schwefelkohlenstoff erhalten, wenn man einen mit Schwefelkohlenstoffdämpfen beladenen Luftstrom durch mit Schnee und Kochsalz auf  $-15^\circ$  abge-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 180. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 294.



en leitet. Trockne man jedoch hi  
realcium, so bilde sich diese Ver  
Luftpumpe habe Er keinen Schw  
ren bringen, sondern nur bis —  
gleich haben sich aber nebelartige  
fläche gebildet, als gewöhnliche  
ten Schwefelkohlenstoff getreten

diesen Versuchen, daß der du  
romes in Schwefelkohlenstoff erha  
1 Schwefelkohlenstoffhydrat sei; w  
mit absolut trockenem Aether un  
lich erstarre und das erhaltene Pr  
müsse dieses von dem auf obige  
. Körper verschieden sein.

tini (1) hat Versuche über die L  
lenstoffs in Wasser angestellt. 30 cl  
mit 8.690 l Wasser bei einer  
23° 18 Tage lang fortwährend ge  
ich in neun Tagen um 11 cbcm, i  
gen (bei diffusem Licht) um 1.4  
tauf bei abgehaltenem Licht um 0  
chwefelkohlenstoffs wird dabei in  
t der Zersetzungscoefficient (2) i  
0.12, also hatten sich in der obig  
5 cbcm Schwefelkohlenstoff gelös  
etwa  $\frac{1}{1000}$  seines Gewichtes Sc  
er Destillation der Lösung geht i  
nderter Schwefelkohlenstoff über.  
an eine Mischung von Wasser, Ka  
lenstoff einige Stunden dem Son  
sich gelbroth. Erhitzt man die Mi  
a 50° und filtrirt, so setzt die 1

Krystalle von der Formel  $3 (\text{CaH}_2\text{O}_2) + \text{CaS}_2\text{C} + 7 \text{H}_2\text{O}$  ab. Diese bilden sich nach der Gleichung :



Barythydrat verhält sich analog dem Kalkhydrat; es bildet gelbe Krystalle in kurzen Prismen; Strontium und Magnesiumhydrat rufen keine Krystalle hervor. In Bezug auf die Anwendung dieser Reactionen auf den Nachweis des Schwefelkohlenstoffs verweisen wir auf den analytischen Theil dieses Berichts.

C. Tuchschildt und O. Follenius (1) haben die Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs in Alkohol bestimmt. Nach Ihnen hängt diese Löslichkeit nur von dem Alkoholgehalt ab, so daß sich nur mit absolutem Alkohol Schwefelkohlenstoff in allen Verhältnissen mischt. Da bei langsamem Zutropfen von Schwefelkohlenstoff zu Alkohol sofort eine milchige Trübung entsteht, wenn man einen Tropfen Schwefelkohlenstoff mehr zusetzt, als der Löslichkeit entspricht, so gründeten sie hierauf eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Wassers in Alkohol. Die Resultate ihrer Versuche sind in folgender Tabelle enthalten :

| Gewichtsproc. des Weingeistes | Schwefelkohlenstoff gelöst in 10 cbcm Alkohol |
|-------------------------------|-----------------------------------------------|
| 98.5                          | 18.20                                         |
| 98.15                         | 13.20                                         |
| 96.95                         | 10.00                                         |
| 93.54                         | 7.00                                          |
| 91.37                         | 5.00                                          |
| 84.12                         | 3.00                                          |
| 76.02                         | 2.00                                          |
| .                             | .                                             |
| .                             | .                                             |
| .                             | .                                             |
| 48.40                         | 0.20                                          |
| 47.90                         | 0.                                            |

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 588; Bull. soc. chim. [2] 18, 98.

eratur war hierbei 17° C. (1) und es wur-  
 10 cbcm des Weingeists angewandt. Bedeutet  
 x cbcm Schwefelkohlenstoff, welche in 10 cbcm  
 weingeists von x Gewichtsproc. gelöst sind, so  
 nach folgender (aus obiger Tabelle erhaltener)  
 den Gehalt des Weingeist an Gewichtsproc. be-

$$\frac{1.065 - y \cdot 0.58 + \sqrt{(1.065 + y \cdot 0.58)^2 - 4 y \cdot 0.592}}{2 y}$$

olbe (2) hält die Existenz zweier isomeren  
 sulfide für möglich (3), deren eines eine Verbin-  
 1 Atom Schwefel mit Kohlenoxyd  $[(\text{C}\Theta)\text{S}]$  und  
 res eine Verbindung der dem Kohlenoxyd ent-  
 n Schwefelverbindung CS mit 1 Atom Sauer-  
 $[\text{S})\Theta]$ . Letztere Verbindung werde wahrschein-  
 ar dem Schwefelcyanwasserstoff entsprechenden  
 en Cyansäure  $\begin{smallmatrix} \text{CS} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{N}$  beim Behandeln mit Schwe-  
 tstehe n:



sei es wahrscheinlich, daß die durch Einleiten  
 oxysulfids in alkoholische Kalilauge entstehende  
 $\begin{smallmatrix} \text{SK} \\ \Theta \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  nur isomer mit derjenigen sei, welche  
 s dem Xanthogensäureäther durch Behandeln mit  
 en habe  $(\text{CS} \begin{smallmatrix} \Theta \text{K} \\ \Theta \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix})$ .

bestimmung muß über 15° ausgeführt werden, weil unter-  
 emperatur die Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs sehr  
 peratur schwankt. — (2) J. pr. Chem. [2] 4, 381. —  
 ist inzwischen durch Salomon directe Versuche in dieser  
 stellen lassen, deren Resultate seiner Annahme nicht gän-  
 pr. Chem. 5, 476).

L. Bell (1) hat Untersuchungen über die Einwirkung des Kohlenoxyds auf verschiedene Metalloxyde angestellt. Das Kohlenoxyd war dabei völlig frei von Cyan und die Metalloxyde frei von Eisen.  $MnO_2$  und  $Mn_2O_3$  wurden durch Kohlenoxyd bei der Temperatur des schmelzenden Zinks zu Manganoxydul reducirt;  $MnO_2$  erlitt dieselbe Reduction auch schon durch Erhitzen bis dicht vor der Rothglühhitze. Kohle wurde selbst nicht spurenweis abgeschieden. *Kupferoxyd* wurde durch Kohlenoxyd bei der Temperatur des schmelzenden Zinks nicht ganz zu metallischem Kupfer reducirt; es enthielt nach siebenstündigem Erhitzen noch 1.9 Proc. Sauerstoff. Durch Erhitzen bis zur schwachen Rothgluth in den Gasen, welche durch Zersetzung der Oxalsäure durch die Wärme entstehen (gleiche Volume  $CO$  und  $CO_2$ ), trat dagegen völlige Reduction ein. Reines schwammförmiges Kupfer blieb beim Erhitzen in Kohlenoxyd sowohl wie in den Oxalsäuregasen unverändert. *Zinkoxyd*, *Zinnsäure*, *Chromoxyd* wurden ebenfalls durch Kohlenoxyd nicht verändert. Bei *Bleioxyd* trat vollständige Reduction ein, *Nickeloxydul* wurde unter Abscheidung von Kohle zu einer Verbindung reducirt, deren Sauerstoffgehalt der Formel  $Ni_2O$  entsprach. In dieser Beziehung verhält sich also das Nickel analog dem Eisen. Nickelsesquioxid wurde völlig zu metallischem Nickel unter Abscheidung von viel Kohle reducirt. Metallisches *Nickel* schied beim Erhitzen nur wenig Kohle aus dem Kohlenoxyd ab und blieb größtentheils unverändert. Metallisches schwammförmiges Nickel 40 Minuten in *Kohlensäure* bis zur schwachen Rothgluth erhitzt, entwickelte 40 cbcm Gas, welche zu 90 Proc. aus Kohlenoxyd bestanden. In den Oxalsäuregasen blieb dagegen auch dies Nickel unverändert.  $Co_2O_3$  wurde bei der Hitze des Bleibades durch Kohlenoxyd unter Abscheidung von Kohle zu metallischem

Einwirkung  
von Kohlen-  
oxyd auf ver-  
schiedene  
Metalloxyde.

(1) Chem. News 22, 258 u. 267.

Einwirkung  
von Kohlen-  
oxyd auf ver-  
schiedene  
Metalloxyde.

Kobalt und einem Suboxydul  $\text{Co}_2\text{O}$  reducirt. Schwammförmiges *Kobalt* verhielt sich gegen Kohlenoxyd und Oxalsäuregase ganz wie Nickel. Metallisches schwammförmiges *Platin* und graphitförmiges *Silicium* blieben beim Glühen in Kohlenoxyd unverändert. Nur bei *Silicium* hatte sich eine Spur Kohle gebildet. *Titansäure* verlor 4.7 Proc. Sauerstoff unter Abscheidung von Kohle.

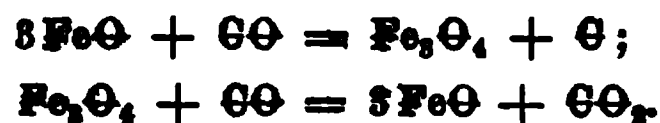
In Bezug auf die Wirkung des Kohlenoxyds auf Eisen kommt Bell (1) bei der Fortsetzung Seiner früheren Untersuchungen zu dem Resultate, daß compactes Eisen (welches jedoch immer, wenn auch nur eine sehr geringe Menge Eisenoxyd enthalten muß) stets nur eine Spaltung des Kohlenoxyds in Kohlenstoff und Kohlensäure hervorbringt, während schwammförmiges Eisen auch Zerlegung des Kohlenoxyds in Kohlenstoff und Sauerstoff (welcher dann  $\text{FeO}$  bildet) bewirkt.

L. Gruner (2) gelangte bei Seiner Untersuchung über die vereinigten Einflüsse von *Eisenoxyd* und Eisen auf Kohlenoxyd zu ähnlichen Resultaten, wie früher L. Bell. Wenn man Kohlenoxyd über ein auf 3 bis 400° erhitztes Eisenmineral leitet, so wird das Eisenoxyd von der äusseren Oberfläche aus fortschreitend reducirt; sobald jedoch irgend ein Theil der äusseren Rinde zu Metall reducirt ist, bekommt das Mineral Spalten, schwillt auf und bedeckt sich mit pulverförmiger Kohle. Je mehr die Reduction sich ihrer Grenze nähert, um so weniger reichlich wird die Abscheidung von Kohle, und sie wird wahrscheinlich ganz aufhören, sobald alles Eisen vollständig reducirt ist. Ebenso scheint ganz reines, kohlensäurefreies Eisen auf oxydfreies Eisen nicht einzuwirken. Die Bildung der Kohle, welche stets eisenhaltig ist, ist das Resultat einer Art von

(1) Chem. News 22, 135, 146 n. 159. — (2) Compt. rend. 73, 28; Zeitschr. Chem. 1871, 347; Chem. Centr. 1871, 524; Dingl. pol. J. 202, 160; Instit. 1871, 12.

Spaltung des Kohlenoxyds in Kohlenstoff und Kohlensäure, gemäß der doppelten Reaction :

Einwirkung  
von Kohlen-  
oxyd auf ver-  
schiedene  
Metalloxyde.



*Spatheisenstein* und *Eisenoxydul* werden durch Kohlensäure ohne Abscheidung von Kohle sofort in das magnetische Oxyd verwandelt, während Kohlenoxyd sofort viel eisenhaltige Kohle liefert. Erhitzt man bei den Versuchen, welche eisenhaltige Kohle liefern, auf lebhaftes Rothglühhitze, so hört die Abscheidung von Kohle auf, ja die vorher abgeschiedene verbrennt wieder, wenn noch nicht reducirtes Eisenoxyd vorhanden ist. — Bei dem Hochofenprocess scheidet sich die Kohle auf dem Mineral in dem oberen Theil des Ofens ab und erleichtert die Reduction in dem mittleren Theil. Vielleicht sind durch die Reaction von Kohlenoxyd auf Eisenoxyd gewisse natürliche eisenhaltige Graphite entstanden.

Die bei dem obigen Process abgeschiedene Kohle ist nach Berthelot (1) derjenigen, welche sich in Roheisen und Mangan findet, ähnlich.

H. Dorner (2) hat nach der von Pettenkofer angegebenen Methode den Kohlensäuregehalt der Luft in öffentlichen Gebäuden untersucht. Wir entnehmen den vielen Zahlenangaben folgende Bestimmungen. In der *Hamburger Börse*, welche von 12 bis 1 Uhr von etwa 5000 Personen besucht war, enthielt die Luft der Tribüne um

Kohlensäure-  
gehalt der  
Luft in öffent-  
lichen Gebäu-  
den.

|                                 |                |                             |
|---------------------------------|----------------|-----------------------------|
| 12 <sup>h</sup> 38 <sup>m</sup> | Temp. 14.5° R. | 0.805 Proc. CO <sub>2</sub> |
| 1 <sup>h</sup> 40 <sup>m</sup>  | „ 16.0° R.     | 1.756 „ „                   |
| 2 <sup>h</sup> 45 <sup>m</sup>  | „ 16.5° R.     | 2.440 „ „                   |

Ferner war der Kohlensäuregehalt des *Stadttheaters* bei sehr gefülltem Raum in einer Seitenloge des dritten Ranges

(1) Compt. rend. 33, 494; Bull. soc. chim. [2] 13, 237. —  
(2) Dingl. pol. J. 199, 225.

|                                |                |       |
|--------------------------------|----------------|-------|
| 6 <sup>h</sup> 15 <sup>m</sup> | Temp. 12.5° R. | 0.865 |
| 7 <sup>h</sup> 47 <sup>m</sup> | „ 15.5° R.     | 2.086 |
| 8 <sup>h</sup> 38 <sup>m</sup> | „ 17.5° R.     | 2.091 |
| 9 <sup>h</sup> 28 <sup>m</sup> | „ 18.0° R.     | 2.106 |
| 10 <sup>h</sup> 8 <sup>m</sup> | „ 18.0° R.     | 2.540 |

Die Luft einer *Mädchenschule*, 100.84 m<sup>3</sup> welche von 37 Personen besucht war, enthielt

|                             |              |          |      |
|-----------------------------|--------------|----------|------|
| 9 <sup>h</sup> Temp., außen | 8° R., innen | 12° R.   | 1.36 |
| 10 <sup>h</sup> „           | „ 10° R., „  | 14° R.   | 4.96 |
| 11 <sup>h</sup> „           | „ 9° R., „   | 14.5° R. | 5.06 |

Alle Fenster waren während der Schulstunde sehr günstig für die Reinhaltung der Luft. Weiter, mit vielen Fenstern versehener Corridoren Schulclassen vorbeiführte. Die Luft in der *Schule*, 109 cbm enthaltend, hatte z. B. einen Sauerstoffgehalt um

|                                |                 |
|--------------------------------|-----------------|
| 2 <sup>h</sup> 0 <sup>m</sup>  | von 0.999 Proc. |
| 2 <sup>h</sup> 15 <sup>m</sup> | „ 0.957 „       |
| 3 <sup>h</sup> 0 <sup>m</sup>  | „ 1.153 „       |

Seit 12 Uhr war kein Fenster geöffnet, nur eine Thür und eine kleine Ventilation in dem betreffenden Corridor führten.

E. Pfeiffer (1) schlägt vor, das stickstoffhaltige Kohlensäuregas dadurch von seinem Geruch zu befreien, daß man es mit einer weichen Oberfläche durch eingelegte Bimssteinplatten vergrößert ist.

L. Troost und P. Hautefeuille haben eine interessante Beobachtung gemacht, daß bei der Zersetzung von Siliciumchlorür- oder -fluorür durch geschmolzenes Silicium Verbindungen bei niedrigeren Temperaturen unter Abscheidung oder zersetzen, so daß also scheinbar Sauerstoff

(1) Arch. Pharm. [2] 1847, 225. — (2) Compt. rend. Acad. Sci. Paris, 1871, 338; N. Arch. ph. nat. 42, 1871, 240.

krySTALLISIRTES Silicium erhalten, allischen Lösungsmitteln. Ersetzt durch Kohle, so wird ersteres ausirt. Dieser letzte Versuch läßt de Weise ausführen. Wenn man bogen durch eine Säule von 50 lenspitzen in einer Atmosphäre so wird der Flammenbogen die amme, deren äußere glänzende theiltem und glühendem Silicium bald es sich so weit abkühlt, daß an Ruß der Flamme bildet und fortgerissen sich an die Gefäße, welches die Flamme ausstrahlt, iv, wenn die Distanz der Kohlen- glich ist. Bei Anwendung eines t der zwischen den Kohlenspitzen eine bemerkbare Flamme, aber ger Zeit ein Absatz von Silicium. ng von Siliciumspitzen der Fall. hlortüre anstatt des Fluortüre be- cheinungen. Die Wegführung des ch rascher, indem in weniger als . von der Mitte einer Röhre nach n Theil fortgeführt wurden. rt einige Thatsachen an, die Er t L a d e n b u r g gefunden, welche igung des Siliciums bestätigen. so wie Acetylen, Siliciumwasser- gung vermittelt des elektrischen .. Bei diesem Versuch schmolzen die Siliciumpole zusammen und

Schmelzbare  
Verflüchtigung des  
Siliciums.



ich mit einem braunen Pulver von amorphem Siliciumwasserstoff bildete sich deshalb nicht, Friedel später gefunden, sich dieser durch den Funken zersetzt. Die Abscheidung des Siliciums Friedel und Ladenburg zuerst einer Verbindung des Siliciums zu, aber es konnte der Wasserstoff Spuren von Chlor enthalten haben oder möglicherweise dem Chlor ähnlich wirken.

Bei der Einwirkung von Chlorid und Fluorid entstehenden Verbindungen zu isolieren, wandte Friedel und Hautefeuille (1) das kalte und warme Wasser an. Sainte-Claire Deville an. Das Silicium in einer Röhre, deren Temperatur etwas unter dem Schmelzpunkt des Porcellans erhalten wurde. Das kalte Rohr floss ein Strom auf ungefähr 60° erhitzten Wassers, um die Verdichtung von Siliciumchlorid an der Oberfläche dieses Rohres möglichst zu verhüten.

Die Röhre communicirte mit einem abgekühlten Condensator, welches die aus dem Apparate kommenden Dämpfe condensirte und sie im flüssigen Zustande in eine Vorlage zurücksührte. Aus diesem Gefäße trat das Siliciumchlorid nun wieder dampfförmig in den Apparat ein und schmolz das geschmolzene Silicium, so daß also im Rohr ununterbrochen ein Strom von Siliciumchloriddampf lief. Es mußte hierbei die Vorsicht angewandt werden.

Die Temperatur des Dampfes immer genau gleich dem Atmosphärendruck zu erhalten, indem sonst das heisse Silicium zu platt gedrückt wurde. Das Eindringen von Luft zu vermeiden, da sich sonst schwierig lösliche Oxychloride bilden. — Durch fractionirte Destillation des erhaltenen Products wurde so erhalten:

1. *Trichlorid*  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ . Farblose, sehr bewegliche

1. Chem. [2] 4, 298; Compt. rend. 73, 563; Instit. chim. [2] 26, 240; Zeitschr. Chem. 1871, 531.

Flüssigkeit, von 1.58 spec. Gew. bei 0°. In einer Kältemischung erstarrt es bei  $-14^{\circ}$  zu grossen Krystallblättchen, welche an die der Borsäure erinnern. Siedepunkt 146 bis  $148^{\circ}$ , Dampfdichte bei  $239.4^{\circ}$  (im Oelbade) = 9.7. Bei Luftzutritt erhitzt entzündet sich der Dampf dieses Chlorids von selbst. Das Dissociationsbestreben ist bei  $350^{\circ}$  noch sehr gering, es wächst jedoch sehr rasch und bei  $440^{\circ}$  sind nach 24 Stunden etwa  $\frac{9}{10}$  zersetzt, bei  $800^{\circ}$  ist die Zersetzung eine vollständige. Dieser Körper ist also nur unter  $350^{\circ}$  und über etwa  $1000^{\circ}$  beständig. Ein Chlorür entsteht durch längeres Erhitzen auf  $250^{\circ}$ ,  $350^{\circ}$  oder  $440^{\circ}$  nicht. Das Siliciums sesquichlorid zersetzt bei Gegenwart von Ammoniak das Wasser in der Kälte unter Bildung von Silicium und Wasserstoff. In Berührung mit reinem Wasser von 0° liefert es ein *Sesquioxidhydrat*, welches mit dem früher von Friedel und Ladenburg (1) erhaltenen identisch ist. Von diesem Oxydhydrate geben Troost und Hautefeuille folgende neue Eigenschaften an. Es reducirt in der Kälte Kaliumpermanganat sehr rasch und Chromsäure sehr langsam, wirkt dagegen auf Goldchlorid und auf selenige Säure in wässriger Lösung nicht ein. Gewaschen und im Vacuum getrocknet hält es nur Spuren von Salzsäure und Schwefelsäure zurück, wenn man das Oxydhydrat mit diesen Säuren im concentrirten Zustande zusammengebracht hat. Salpetersäure dagegen wird so fest gehalten, daß dieselbe nur durch den Einfluß der Hitze, und auch dann nur bei einer Temperatur abgegeben wird, die nur wenig niedriger ist, als die, bei welcher die Verbindung sich unter Verbrennen in Kieselsäure verwandelt. 2) *Siliciumchlorür*. Die Dampfdichte und der Siedepunkt dieser Verbindung sind sehr schwer zu bestimmen, da sie kleine Mengen von Oxydchlorid energisch zurückhält. Troost und Hautefeuille haben deshalb

Silicium-  
chloride und  
Fluoride.

(1) Jahresber. f. 1869, 249.

h noch keine Formel für diese Verbindung mitgetheilt. r Dampf derselben entzündet sich bei der Berührung der Luft bei einer unter der dunklen Rothglühhitze genden Temperatur. Bei Gegenwart von Ammoniak setzt es Wasser unter Entbindung einer weit größeren nge Wasserstoff, als das Sesquichlorid. In Berührung Wasser von 0° liefert es Oxydhydrat, welches auch dchlorid und selenige Säure reducirt. Ausserdem scheint nur starken Säuren gegenüber die Rolle einer Base zu elen. 3) *Siliciumfluorür*. Feiner weißer Staub, der dasasser bei Gegenwart von Ammoniak unter Wasserstoffwicklung zersetzt. Die Verbindung ist wahrscheinlich Sesquifluorid.

C. Friedel (1) hat auf einem anderen Wege als oost und Hautefenille ein Subchlorür des Siliciums gestellt. Friedel (2) hatte früher in Gemeinschaft Ladenburg ein *Hexajodür*  $\text{Si}_2\text{J}_6$  erhalten und aussem eine Aethylverbindung  $\text{Si}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$  dargestellt. Wird ses Hexajodür nun mit Quecksilberchlorid erhitzt, so t eine heftige Reaction ein und es destillirt ein Product, ches außer dem Tetrachlorid ein anderes, viel weniger btiges, in Kalilösung unter Wasserstoffentwicklung lös-es Chlorid enthält, welches durch Destillation sich ison lässt. Die Analyse desselben führte zu der Formel  $\text{Cl}_6$ . Siedepunkt 144 bis 148°. Es ist farblos, raucht an Luft und krystallisirt bei ungefähr  $-1^\circ$ . Wasser zer-st es rasch unter Bildung eines Productes, welches stentheils in der gebildeten Salzsäure gelöst bleibt, dieser Lösung aber durch Ammoniak als flockige Masse er Entwicklung von Wasserstoff fällt. Dieses Hexa-rid wird sich unzweifelhaft besser als das Hexajodid Darstellung eines Siliciumäthers  $\text{Si}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$  eignen.

(1) Compt. rend. 33, 497, 1011; Zeitschr. Chem. 1871, 330, ; Bull. soc. chim. [2] 18, 244. — (2) Jahresber. f. 1869, 249.

Auch ein *Siliciumhexabromür* hat Friedel dargestellt. Es bildet sich, wenn man zu einer Lösung des Hexajodürs in Schwefelkohlenstoff die äquivalente Menge Brom tropfenweise zusetzt, unter Abscheidung sämtlichen Jods. Man decantirt die Lösung von den Jodkrystallen, schüttelt sie mit Quecksilber und filtrirt, wobei so viel wie möglich der Zutritt von Feuchtigkeit vermieden werden muß. Das Hexabromür bleibt bei der Destillation der Lösung als ein festes, in Blättern krystallisirendes Product zurück. Es ist bei 240° unzersetzt destillirbar und unterscheidet sich dadurch von dem Hexajodür, welches sich bei der Destillation in  $\text{SiJ}_4$  und  $\text{SiJ}_2$  spaltet. Gegen Kalilauge verhält sich das Bromür analog dem Jodür.

Auch die Oxychloride des Siliciums sind von L. Troost und P. Hautefeuille (1) untersucht. Nach einer vorläufigen Mittheilung entstehen dieselben durch die Wirkung des Inductionsfunkens auf ein Gemenge von Chlorid, Oxychlorid ( $\text{Si}_4\text{O}_2\text{Cl}_6$  von Friedel (2) und Ladenburg) und Sauerstoff, oder besser durch Ueberleiten eines Gemenges von Sauerstoff und Oxychlorid durch ein mit Porcellanstückchen gefülltes und auf einem Verbrennungsofen erhitztes Glasrohr. Dem Apparate war die Einrichtung gegeben, daß das Gasgemenge mehrere Male und ohne merklichen Verlust durch das Rohr hindurchstreichen konnte. Durch fractionirte Destillation wurden so folgende Oxychloride erhalten :

| Einfache Formel                    | Formel für 4 Vol. nach der<br>gef. Dampfdichte | Siedepunkt     |
|------------------------------------|------------------------------------------------|----------------|
| $\text{Si}_4\text{OCl}_7$          | —                                              | —              |
| $\text{Si}_4\text{O}_2\text{Cl}_6$ | $\text{Si}_4\text{O}_2\text{Cl}_6$             | 136 bis 139°   |
| $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_5$ | $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_5$             | 152 „ 154°     |
| $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_4$ | $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_4$             | 198 „ 202°     |
| $\text{Si}_4\text{O}_5\text{Cl}_3$ | $\text{Si}_{16}\text{O}_{20}\text{Cl}_{12}$    | gegen 300°     |
| $\text{Si}_4\text{O}_6\text{Cl}_2$ | —                                              | über 400°      |
| $\text{Si}_4\text{O}_7\text{Cl}$   | —                                              | fast bei 440°. |

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 298; Compt. rend. 73, 568; Instit. 1871, 49; Bull. soc. chim. [2] 18, 240; Zeitschr. Chem. 1871, 331. —  
(2) Jahresber. f. 1868, 209.

Oxychloride sind außer

. Blomstrand (1) theilt  
m über die Metallammon  
ungen von Cleve (2) i  
ainte-Pierre (3) hat  
) über die freiwillige  
auren Kali's in Folge  
s (5) wiederholt und l  
; erfordert jedoch lang  
en Schwefel, Schwefelsä

Buchner (6) theilt ei  
von Mohr aufgestellte  
alz bestätigen. Mohr hat  
iner Kochsalzlösung im  
Würfel auskrystallisiren,  
g sehr langsam ist, so d  
d und nun an den Boden  
i Salz ausscheidet. Bu  
schöne Kochsalzwürfel  
bildet hatten, in welch  
lauge aus der Saline v  
war. Durch den unter  
nen Fasses war Flüssig  
zur Verdunstung, was  
uf welchem das Fals s  
Oberfläche hatte keine  
ondern diese war nur i  
egangen. — Auch eine

tech. ch. Ges. Ber. 1871, 4  
r Platinbasen. — (8) Comp  
469. — (4) Jahresber. f. 11  
— (6) J. pr. Chem. [2] 3, 21  
rm. 22, 151; Dingl. pol.

trirte Mischung von Eisenchlorid und Kochsalz lieferte, nachdem sie von den zuerst ausgeschiedenen kleinen Kochsalzkrystallen abgegossen war, ganz schöne kleine Steinsalzwürfel, welche nach dem Abpressen vollkommen klar und farblos waren. Hier entzog nach Buchner das Eisenchlorid der Kochsalzlösung das Wasser, wodurch sich diese allmählig concentrirte. Auch *Chlorcalcium* läßt sich bei sehr langsamer Verdunstung in ganz durchsichtigen Würfeln erhalten. So waren aus einer Flüssigkeit, die auf gewöhnliche Weise vermittelt einer Eisenoxydoxydullösung auf Blausäure geprüft war, beim Stehen in einem mit Papier bedeckten Becherglase mitten im Berlinerblau schöne durchsichtige Würfel auskrystallisirt. Glasartige durchsichtige, obwohl nicht völlig regelmäßige Krystalle von *Chlorammonium* fand Buchner in einem Glase vor, in welchem viele Jahre lang eine Auflösung von Kupferchlorid und Salmiak (der sog. Köchlin'sche Liq. Cupriammoniato-muriatici) aufbewahrt war.

E. R. Squibb (1) bespricht die Zusammensetzung der verschiedenen in Amerika im Handel vorkommenden Sorten von Natriumdicarbonat. Er führt an, daß in den vereinigten Staaten die jährliche durchschnittliche Einfuhr 21000000 Pfund beträgt, so daß auf jeden Einwohner also jährlich mehr wie ein halbes Pfund dieses Salzes kommt.

Den *Isomorphismus* von Natronsalpeter und kohlen-saurem Kalk kann man, nach Lothar Meyer (2), dadurch nachweisen, daß man in eine in mäßiger Wärme gesättigte Auflösung von Natronsalpeter ein rhomboëdrisches Spaltungsstück von Kalkspath hängt, dessen Oberfläche durch Anätzen mit verdünnter Salpetersäure gereinigt ist. Der Kalkspathkrystall wächst dann eben so, wie

(1) Am. Pharm. Ass. Proc. 1871, 524. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 58; Bull. soc. chim. [2] 1871, 48.

etwa ein Chromalaunkrystall  
wöhnlichem Alaun wächst.

G. Rose (1) bemerkt  
schon vor längerer Zeit von  
und von Mitscherlich (3)  
wandte statt eines Kalkspathe  
sella an, da dieser in den K  
Natronsalpeter übereinstimmt  
mit Natronsalpeter ist auch  
isomorph und salpeters. Kali  
des Kalkspaths krystallisiren.

W. Heintz (4) bestreitet  
daß der durch sehr lösliche Si  
und Ammonium in Wasserglas  
Kieselsäure sei. Heintz hat  
und sie als Alkalisilicate erka  
mit concentrirter Ammoniakf  
der Natron und Kieselsäure  
 $4 \text{ SiO}_2$  enthält. Der durch co  
salpeter erzeugte Niederschla  
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 8 \text{ H}_2\text{O}$ . Das V  
gegen neutrale Salze von K  
den Seifen. Während aber  
Kali gefällt werden, tritt be  
mit Hülfe von conc. Ammoni  
stand läßt sich vortrefflich  
glas in chemisch reinem Zust

C. Rammelsberg (6)  
welche sich an Conferven in  
aus einem Hydrat des koh

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 18'  
in der S. 164 citirten Abhandlung

(4) Arch. Pharm. [2] 146, 1; Ze.  
Rep. Pharm. 20, 220; Dingl. po  
f. 1870, 805. — (6) Deutsch. ch. G

Hydrat wurde zuerst von  
ung von Kalk in Zucker erhal-  
Horstmar in einer Brunnen-  
e Eigenschaft, das Wasser über  
verlieren.

hat einige in der Agricultur  
phate auf ihre Löslichkeit in  
r untersucht. Das gepulverte  
hr grossen Menge Wasser ver-  
sechs Stunden lang bei einer  
F. eingeleitet und im Filtrat  
it Salpetersäure die Phosphor-  
ise bestimmt. Er erhielt fol-

Löslichkeit  
von Calcium-  
phosphat in  
kohlenstoffs-  
haltigem  
Wasser.

| $\text{PO}_4, 3 \text{ CaO}$<br>in Proc. | 1 Th. $\text{PO}_4, 3 \text{ CaO}$ erfordert<br>kohlenstoffsaltiges Wasser |
|------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| 89.37                                    | 222222                                                                     |
| "                                        | 140840                                                                     |
| 56.78                                    | 5678                                                                       |
| 92.88                                    | 1070                                                                       |
| 85.06                                    | 4122 (2)                                                                   |
| 57.89                                    | 6983                                                                       |
| "                                        | 6544                                                                       |
| 49.67                                    | 8009.                                                                      |

hat zur Ergänzung Seiner frü-  
lie Löslichkeit des reinen drei-  
rsuche über die Löslichkeit der  
oltem Behandeln mit kohlen-  
tellt. Es diene dazu eine käuf-  
säure enthaltende) und eine reine  
e enthaltende) Knochenasche.

— (2) Dieses Knochenmehl enthielt  
— (3) Chem. Soc. J. (2) 11, 80. —



ieselbe wurde mit Wasser über  
iederholt 16 bis 24 Stunden lang  
ohlensäure eingeleitet unter Umr  
urde das Wasser abgegossen und  
e Rückstand wurde in gleiche  
bereitung der nächstfolgenden Lö  
chstehenden Resultate erhalten :

### 1. Versuche mit der künstlich

In 10000 Th. jeder Lösung v

| der Lösung | I     | II    | III   | IV    |
|------------|-------|-------|-------|-------|
| $P_2O_5$   | 2.853 | 1.473 | 1.159 | 1.073 |
| $CaO$      | 1.918 | 2.226 | 1.747 | 1.547 |
| $MgO$      | 1.595 | 0.572 | 0.221 | 0.116 |
| der Lösung | IX    | X     | XI    | X     |
| $P_2O_5$   | 1.110 | 1.026 | 0.909 | ni    |
| $CaO$      | 1.433 | 1.329 | 1.163 | an    |
| $MgO$      | 0.066 | 0.070 | 0.053 | ly    |

### 2. Versuche mit reiner K

In 10000 Th. jeder Lösung v

| der Lösung | I     | II    | III   | IV    |
|------------|-------|-------|-------|-------|
| $P_2O_5$   | 1.010 | 0.634 | 0.533 | 0.581 |
| $CaO$      | 1.376 | 1.183 | 0.943 | 0.919 |
| $MgO$      | 2.332 | 0.526 | 0.125 | 0.063 |

Die Einwirkung der stärkeren  
osphat findet bekanntlich meist  
tere letzterem Kalk theilweise od  
daß neben einem löslichen Pl  
re die Verbindung des Kalks m  
det wird. *Schweflige Säure* zeigt  
anderes Verhalten zu dem Pho  
zusammen und bildet eine in  
ng. Künstlich dargestelltes nich

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 97; Chem.  
m. [2] 11, 235.

*phosphat* sowohl als *Knochenasche* werden leicht gelöst, wenn man diese Verbindungen in Wasser suspendirt und schweflige Säure einleitet. Die Menge des gelösten Phosphats ist von der Concentration des wässerigen schwefligen Säure abhängig, sie vermehrt sich mit der Verdünnung. Bei concentrirten Lösungen kommen auf 1 Mol.  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$  6 Mol.  $\text{SO}_2$ , für verdünntere 5  $\text{SO}_2$ , oder 4  $\text{SO}_2$ . Nach einer Bestimmung enthielten im Sättigungszustande :

Einwirkung  
von schwefl-  
ger Säure auf  
Calcium-  
phosphat.

|                                   |           |
|-----------------------------------|-----------|
| 100 cbm der Lösung Schwefeldioxyd | 8.996 g   |
| Calciumoxyd                       | 0.2582 g  |
| entsprechend Calciumsulfit        | 0.5582 g. |

Calciumsulfit kann deshalb, seiner auch in freier schwefligen Säure sehr schweren Löslichkeit wegen, nur in geringer Menge in den Lösungen enthalten sein, so daß also das Calciumphosphat ohne Zersetzung mit der schwefligen Säure in Verbindung getreten sein muß. Diese Lösung hat aber nur geringe Beständigkeit, so daß für die concentrirteren schon eine Erwärmung bis über  $18^\circ$  hinreicht, um die Zersetzung einzuleiten, in Folge dessen sich Monocalciumphosphat und unlösliches Calciumsulfit bildet. Durch Kochen werden auch die verdünnteren Lösungen sogleich zersetzt, indem sich ein gelblicher Niederschlag von Calciumsulfit und Dicalciumwasserstoffphosphat ausscheidet. Leitet man einen continuirlichen indifferenten Gasstrom, z. B. Wasserstoff, durch die Lösungen, so bildet sich ebenfalls ein Niederschlag, aus Sulfit und neutralem Phosphat bestehend. Alkohol erzeugt sofort einen weißen, voluminösen krystallinischen Niederschlag von Dicalciumphosphat, vermischt mit wenig Sulfit. Im luftverdünnten Raum bilden obige Lösungen prachtvolle, klare, ziemlich große Krystalle, welche zufolge vieler Analysen aus einer Mischung in veränderlichen Verhältnissen von Dicalciumphosphat, Calciumsulfit und (aus letzterem gebildetem) Calciumsulfat mit Krystallwasser bestanden. Die Frage, wie diese Substanzen zusammen krystallisiren können, bleibt offen. —

Beim raschen anhaltenden Kochen obiger Lösungen bildet sich ein weißer krystallinischer Niederschlag, dem die Formel  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8, \text{SO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$  zukommt. Diese Verbindung, das Tricalciumphosphatsulfit, ist schon im vorigen Jahresbericht S. 312 ff. beschrieben. — *Dicalciumphosphat* löst sich ebenfalls reichlich in schwefliger Säure, kann aber aus der Lösung wieder von der ursprünglichen Zusammensetzung erhalten werden. Die schweflige Säure ist in allen diesen Lösungen fester gebunden, wie in der wässrigen Lösung, und zwar in den Lösungen des basischen Phosphats in viel höherem Grade, als in den der neutralen.

Basisches und neutrales *Magnesiumphosphat* werden reichlich von wässriger schwefliger Säure gelöst, und zwar ohne Zersetzung, eben so basisches und neutrales *Manganphosphat*. Die Lösung letzterer Verbindung gab in der Leere Krystalle von neutralem Phosphat, beim Kochen Krystalle von basischem Phosphat. *Kupferphosphat* und *Uraniumphosphat* werden von schwefliger Säure nur in geringer Menge gelöst. *Trinatriumphosphatkrystalle* nehmen unter Zerfließen schweflige Säure in solcher Menge auf, daß sie hinreichend ist, sämtliches Natrium als Natriumwasserstoffsulfit abzuscheiden. Alkohol scheidet aber aus der Lösung saures Natriumphosphat ab. Die concentrirte Lösung, wie oben erhalten, theilt sich beim Stehen in zwei scharf getrennte Schichten, die sich durch Schütteln wieder zu einer homogenen Flüssigkeit vereinigen. Durch Kochen wird weniger als  $\frac{5}{6}$  der aufgenommenen schwefligen Säure abgeschieden. Auf Wismuth-, Stanno-, Stannid- und Metastannidphosphat hat schweflige Säure keine Wirkung. Auf Blei-, Silber- und Baryumphosphat wirkt wässrige schweflige Säure wie andere starke Säuren; es entstehen Sulfite und freie Phosphorsäure. Calciumarsenit, Calciumarsenat und Kupfervanadat verhalten sich dem Calciumphosphat ähnlich. Calciumoxalat wird von schwefliger Säure nur spurenweis gelöst und erleidet keine Zersetzung.

K. Birnbaum (1) hat in Gemeinschaft mit A. Packard Untersuchungen über das Zurückgehen der Phosphorsäure in Superphosphaten angestellt. Um zu entscheiden, ob hierbei die Löslichkeitsabnahme der Phosphorsäure nicht nur eine scheinbare und auf Fehler bei der Analyse zurückführbare sei, studirten sie zuerst die Eigenschaften des Monocalciumphosphats. Dasselbe wurde durch Auflösen von frisch gefälltem Dicalciumphosphat in gewöhnlicher Phosphorsäure und wiederholtes Umkrystallisiren dargestellt, wobei jede Temperaturerhöhung vermieden wurde. Dieses Salz zeigte so stark hygroskopische Eigenschaften, daß es nur in Folge der Wasseranziehung aus feuchter Luft in 16 Tagen sein Gewicht etwa verdoppelte und in vier Wochen mehr als verdreifachte. Es erscheint deshalb geboten, bei den Analysen von Superphosphat außer dem Phosphorsäuregehalt auch den Wassergehalt anzugeben. Bei 100° getrocknet verliert das über Schwefelsäure getrocknete Salz nur das eine Molekül Krystallwasser. Das zurückbleibende Salz  $\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$  ist in Wasser langsam aber vollkommen löslich. Bei 150° getrocknet war nur ein sehr geringer Theil des Salzes, welches jetzt wahrscheinlich etwas Pyrophosphat enthielt, unlöslich, während 52 Proc. von den vorhandenen 56 Proc. in Lösung gingen. Auf 200° erhitzt verlor das Salz 17.2 Proc. Wasser und war dann nur noch zum Theil in Wasser löslich. In dieser wässerigen Lösung fanden sich nur 29.6 Proc. Phosphorsäure und zwar war Metaphosphorsäure darin enthalten, während der unlösliche Theil aus Pyrophosphat bestand. Diese Umwandlung des *Monocalciumphosphats* läßt sich durch die Gleichung



ausdrücken, welche 17.6 Proc. Gewichtsverlust verlangt.

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 187.

Glühen dieses Salzes, welches immer Phosphorsäure von reinem Kalk wird dargestellt. Beim Trocknen von wenig über 100° erhitzt wird Phosphat löslich bleiben soll. Titration mit Uranlösung das Hyperphosphate niemals zur Essigsäure zugesetzt ist, ein einigermaßen concentrirter Niederschlag entsteht. Dieser hat die Zusammensetzung  $3\text{CaHPO}_4$ . Baum und Packard der  $\Theta_4$  zusammengesetzt fanden demnach das Monocalciumphosphat  $\text{P}_2\text{O}_5 = \text{CaHPO}_4 + \text{H}_2\text{P}\Theta_4$  gefällt wird. Durch Zinkmonocalciumphosphatlösung entsteht nach einiger Zeit krystallinisch wer Zusammensetzung  $\text{CaHPO}_4$  von Dicalciumphosphat kann Säure vermieden werden.

die Fällung schon durch  $\text{P}_2\text{O}_5$  verhindert wird, so Abscheidung in der Siedeh.  $\text{P}_2\text{O}_5$  nothwendig. Die Gleichung :



hierbei frei werdende Essigsäure Temperatur nur etwa Monocalciumphosphats zu lösen, und zur die Lösung ist. Wie d

auch die übrigen Alkaliacetate. Wenn bei obigen Ver-<sup>Phosphor-  
Kalk.</sup>suchen statt der Lösung eines reinen Monocalciumphosphats eine Flüssigkeit, welche durch Lösen von gebrannten Knochen in Salzsäure, Fällen mit Ammoniak und Wiederauflösen des entstandenen Niederschlages in einer zur Lösung nicht ganz ausreichenden Menge Salzsäure erhalten war, angewandt wurde, waren die Resultate dieselben wie die obigen. — In den Superphosphaten sind immer neben Monocalciumphosphat zwei Mol. Gyps enthalten. Birnbaum und Packard haben daher untersucht, ob Gyps oder einige der gewöhnlichen Düngmittel ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ) vielleicht die Zersetzung des sauren Salzes in  $\text{P}\Theta_4\text{H}_3$  und  $\text{P}\Theta_4\text{H}\text{Ca}$  verhindere. Es stellte sich heraus, daß Gyps dieser Zersetzung entgegen wirkt und daß sie durch neutrale Alkalisalze vollständig gehindert wird. So reichten vier Mol.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aus, um die ganze Phosphorsäure des Monocalciumphosphats auch beim Kochen gelöst zu erhalten. Von schwefelsaurem Kali war dazu nur  $\frac{1}{2}$  Mol. nöthig. Ein Gehalt des letzteren Salzes an Magnesiumsulfat wirkt hierbei schädlich. — Ein Versuch, durch Diffusion das Monocalciumphosphat in Phosphorsäure und Dicalciumphosphat zu spalten, führte zu negativem Resultate.

Sorel (1) hat früher gezeigt, daß sehr stark erhitzte <sup>Magnesium-  
Magnesium-  
oxychloride.</sup>Magnesia usta mit einer concentrirten Chlormagnesiumlösung vermischt nach einigen Stunden trocken und hart wird, und zwar, wie Er meint, durch Bildung eines basischen Magnesiumoxychlorids. C. Bender (2) hat die Natur des letzteren zum Gegenstande einer eingehenden Untersuchung gemacht. Die Analyse einer auf die angegebene Weise hergestellten, während sechs Monaten an der Luft erhärteten Probe, führte zu Zahlen, die es wahrscheinlich machten, daß die Probe aus einem Gemisch von kohlensaurer Magnesia ( $\text{Mg}\Theta\text{CO}_2$ ) und einer Verbindung  $\text{MgCl}_2 + 5 \text{Mg}\Theta + 17 \text{H}_2\Theta$ , bestand. Durch Trocknen

(1) Jahresber. f. 1867, 915. — (2) Ann. Chem. Pharm. 159, 341.

wefelsäure entstand aus  
 3(I), durch Trocknen bei  
 150 bis 180°  $\text{MgCl}_2$  -  
 an stützten weiter die  
 ere Verbindung zwisch  
 vorlag, da das Hydrat  
 zersetzt. Wurde die bet  
 , so ging ein Theil  
 indem nun (neben k  
 ng  $\text{MgCl}_2 + 9 \text{MgO} +$   
 beim Erhitzen auf 10  
 ngen  $\text{MgCl}_2 + 9 \text{MgO}$   
 -  $10 \text{H}_2\text{O}$  erhalten wurde  
 Verbindung II mit k  
 ormagnesium entfernt w  
 enthielt nun den Kö  
 urch Trocknen bei 150  
 $\text{MgO} + 5 \text{H}_2\text{O}$  erhalten

III sind, wenn zu Anfr  
 urde, starre feste Kö  
 ndsfähigkeit eines guter  
 em Ansehen und politur  
 her noch von höherer  
 sfähigkeit aufzuheben.

. Zustande dem Minere  
 nicht krystallisirt ersche  
 smäßig raschen Bildun  
 auf die nähere Cons  
 iebt B e n d e r folgende  
 pelt)  $2(\text{MgCl}_2 + \text{MgO}) +$   
 $(\text{MgCl}_2 + \text{MgO}) +$

og sind die bei 100 un  
 ndungen constituirt. D  
 Phasen der successive  
 nem Wasser geradezu

ihnen müßte jedesmal die Verbindung  $\text{MgCl}_2 + \text{MgO}$  (1) in Lösung gehen, was nicht der Fall ist.

E. Thorey (2) beschreibt die Darstellung einiger Thonerdesalze. *Aluminiumchloridhydrat* kann nicht durch Fällen einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde mit Chlorcalcium erhalten werden, indem sich so viel eines Doppelsalzes von schwefelsaurer Thonerde und Chlorcalcium bildet. Man muß deshalb Chlorbaryum als Fällungsmittel anwenden oder Thonerde in Salzsäure auflösen. Die Krystalle sind rhombisch, außerordentlich hygroskopisch, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Aus der an der Luft zerflossenen Masse setzen sich nach einigen Wochen sehr schön ausgebildete helle rhombische Tafeln ab. Die Verbindung hat antiseptische, aber zugleich sehr caustische Wirkung. — Thorey hat außerdem noch die schwefelsaure, salpetersaure, arsenigsaure, essigsäure und citronensaure Thonerde dargestellt. *Salpetersaure Thonerde*, durch Auflösen von frisch gefällter Thonerde in verdünnter Salpetersäure dargestellt, krystallisirt in rhombischen Pyramiden mit horizontalen Prismen; das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, stark hygroskopisch und reagirt stark sauer. *Arsenigsaure Thonerde* wurde durch Fällen einer Lösung von neutraler schwefelsaurer Thonerde durch eine solche von arsenigsaurem Baryt erhalten. Das Filtrat bei sehr mäßiger Wärme eingedickt und dann über Schwefelsäure weiter concentrirt hinterließ gut ausgebildete Rhomben-octaëder. Wurde die Salzlösung dagegen bei etwa 70° bis auf  $\frac{1}{8}$  ihres Volums auf dem Dampfkessel eingedampft, so schied sich arsenige Säure in verhältnißmäßig großen Quadrat-octaëdern aus und in Lösung war basisch arsenigsaure Thonerde. Beim Lösen von Thonerde in *Essigsäure* und Abdampfen entstand zuerst eine gelatinöse Masse, welche

Alumi-  
nium.  
Darstellung  
einiger Thon-  
erdesalze.

(1) Diese Verbindung hat wahrscheinlich die rationelle Formel  $\text{Cl-Mg-O-Mg-Cl}$ . A. M. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. 10, 321.



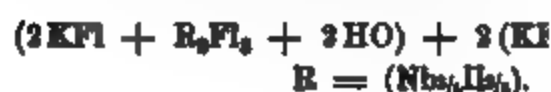
deren Verdampfen in  
 saale adhärende gl  
 Verbindung ist nich  
 rde in derselben W  
 ren Thonerde ähnl  
 ser und Alkohol lei  
 ind. Das Salz reag  
 ny (1) hat aus einer  
 r etwas Pottasche  
 nem Stehen in einer  
 vollständig ausge  
 n. Da der cubisch  
 urch Zusatz von c  
 et, so glaubt Stias  
 ntstanden sei, daß  
 ler Octaëder des ge  
 wodurch diese Octaë  
 : Octaëdern in der  
 ist also auch des P  
 Eisen und Chromal  
 ollständig ausgebild  
 italle erhalten.  
 ter (2) fällt zur T  
 und Eisenoxyd die  
 Ammoniak mit c  
 i wieder in koh  
 i (3) hält es für zwe  
 i Ammoniak nur m  
 ängere Zeit mit den  
 durch alle Verunrein  
 us einer Lösung vo  
 niak sich die Be

atzo (1) angegeben, kann <sup>Beryllerde.</sup>  
 dagegen fand Er, daß Thon-  
 leberschufs von kohlensaurem  
 : der Zeit wieder abscheiden.  
 Beryllerde beim Kochen zer-  
 ersetzung jedoch nicht voll-  
 pelverbindung zu entstehen  
 hat diese Eigenschaft ver-  
 ich zur Trennung von Mag-  
 h nach dem Glühen sich in  
 gsäure angesäuerter Lösung  
 chen gefällt, nicht aus neu-  
 Weinsäure wird Beryllerde  
 lt, weniger Einfluß haben  
 nd Glycerin. Saure Platin-  
 llerde, als dem Gehalt an  
 atz von Wasser oder beim  
 gelber voluminöser Körper  
 hr desselben, während aus  
 winnen lassen, die vielleicht  
 Bezug auf die Cyanverbin-  
 : der Beryllerde verweisen

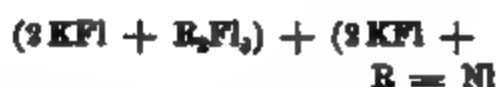
ne Untersuchungen (3) über <sup>Nickelium  
und  
Iminium.  
Trennung  
derselben von  
einander.</sup>  
 m und Niobium fortgesetzt  
 andlungen mitgetheilt. Das  
 Gemenge von Columbit und  
 Schuchardt in Görlitz  
 von Haddam) geliefert war.  
 atte eine bräunlich-schwarze  
 von 5·20. Um daraus die  
 enium abzuscheiden, wurde

(2) J. pr. Chem. [2] 2, 373 u.  
 256. — (3) Jahresber. f. 1847 u.  
 f. 1846, 206 u. 207; f. 1867, 209.

mit seiner sechsfachen Menge in den glühenden Fluß gebracht, mit heißem Wasser behandelt, die Lösung mit Schwefelwasserstoff versetzen, hierauf zuerst mit Schwefelwasserstoff mit schwacher Salzsäure digerieren, dann bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Salze wurden in Flußsäure gelöst und mit so viel Wasser verdünnt, daß ein Teil Tantalfluorid 40 Theile Wasser bedarf. Die flüchtige Menge Fluorkalium versetzt mit Kalium-Tantalfluorid in kleinen Mengen, dann blätteriges Kalium-Niobium-Metallfluorid in hexagonalen Kristallen wurden einer fractionirten KrySTALLISATION durch Darstellung von Natronsalzen so heraus, daß das blätterige Kalium-Niob-Niob-Fluorid war von c

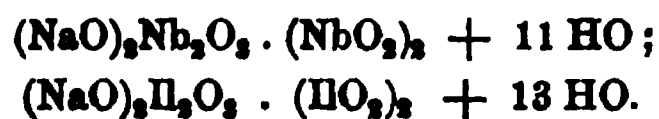


Die Formel für das hexagonale Kalium-Niob-Niob-Fluorid ist :



Beim Lösen dieses Fluorids in Wasser zerlegt. Es bildet sich ein blätteriges überschüssige Metallfluorid in Wasser. Es entwickelt es Flußsäure. Beim Lösen in Wasser eine trübe Flüssigkeit. Um die Säuren von Niobium und Tantal-Fluoriden getrennt zu erhalten, verfährt man folgendermaßen : Die Fluor-Doppelsalze einer sauren Lösung einer fractionirten Lösung und dabei die zuerst erhaltenen Kalium-Niobfluoriden bestehenden, und vorzugsweise aus Kalium-Niob-

Krystalle besonders gesammelt. Diese Salze werden dann <sup>Trennung von Ilmenium und Niobium.</sup> in ihrer zehnfachen Menge heißen Wassers gelöst und die Lösung bis  $-10^{\circ}$  abgekühlt. Dabei scheidet sich ungefähr die Hälfte der gelösten Fluoride ab. Dieselben werden bei Anwendung der Fluoride, die vorzugsweise Kalium-Ilmenfluoride enthielten, aus Kalium-Ilmenfluoriden bestehen, während die noch beigemengt gewesenen Kalium-Niobfluoride vollständig in Lösung bleiben. Auf gleiche Weise werden auch die Fluoride behandelt, die vorzugsweise Niobium enthalten. Dabei scheiden sich die noch beigemengten Kalium-Ilmenfluoride in Krystallen ab, während die Kalium-Niobfluoride gelöst bleiben. Um nun die Reinheit dieser Fluoride zu erkennen, verwandelt man sie am besten in die Natronsalze, indem man sie in heißem Wasser löst und zu der Lösung das gleiche Gewicht der Fluoride Natronhydrat und so viel kochendes Wasser setzt, als nöthig ist, um eine klare Lösung zu bilden. Beim Erkalten dieser Lösungen setzen sich dann die Natronsalze in deutlichen Krystallen ab. *Die Natronsalze* der Säuren des *Niobiums* bilden theils einzelne, theils büschelförmig gruppirte, vierseitige, prismatische Krystalle mit Glasglanz. Sie sind durchsichtig und werden beim Liegen an der Luft nicht trübe. *Die Natronsalze* der Säuren des *Ilmeniums* bilden blätterige Aggregate hexagonaler Tafeln, die an der Luft leicht trübe werden. Die Zusammensetzung dieser Salze ist



*Vor dem Löthrohr* verhalten sich die Säuren des Niobiums und Ilmeniums folgendermaßen: Die Säuren des Niobiums geben mit Phosphorsalz in der inneren Flamme ein schönes blaues Glas, das auch nach der Abkühlung seine blaue Farbe behält. Die Säuren des Ilmeniums geben nelkenbraune Gläser. Ist der Gehalt von Säuren des Niobiums bedeutend überwiegend, so erhält man Gläser, die blau gefärbt erscheinen, so lange sie noch heiß sind,

über  
und  
rilm  
ein  
en  
iten  
. ur  
um  
lig  
ser  
en  
nge  
F  
ur  
st g  
n z  
mg,  
er l  
bla  
ert  
rec  
gen  
cht  
Bo  
id l  
lyse  
ig  
70  
He  
du  
fluc  
nelz  
arz  
rein  
zu

wenig leuchtenden Flamme zu niobiger Säure und Wasser (1). Letzteres rührte daher, daß das Metall etwas Wasserstoff aufgenommen hatte. In einem Strom trockener Luft erhitzt, nahm es 20·49 Proc. Sauerstoff auf, indem es sich in niobige Säure verwandelte. Marignac fand die Gewichtszunahme = 35 bis 38 Proc., H. Rose = 20·60 Proc., Delafontaine = 19·30 Proc. Die Differenz bei Marignac erklärt sich dadurch, daß derselbe metallische Substanzen unter Händen hatte, die aus Gemengen von Niobium und Ilmenium bestanden. Hermann beschreibt folgende *Sauerstoffverbindungen* des Niobiums :

Verbindun-  
gen des  
Niobiums.

Braunes Nioboxyd  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  entsteht durch Einwirkung von Zink (unter Abschlufs der Luft) auf Lösungen der Hydrate der Säuren von Niobium in starker Salz- oder Flußsäure.

Grünes Nioboxyd  $\text{Nb}_2\text{O}_5 + n\text{NbO}$ . Es ist noch nicht isolirt worden.

Blaues Nioboxyd  $\text{NbO}$ . Durch Einwirkung von Wasserstoff auf glühende niobige Säure von Delafontaine erhalten.

Niobige Säure  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Unterniobsäure  $\text{NbO}_3$ .

Niobsäure  $\text{NbO}_3$ .

Mit Schwefel bildet Niob die Verbindung  $\text{Nb}_7\text{S}_8 = 5\text{NbS} + \text{Nb}_2\text{S}_3$ . Dieselbe wird dargestellt, indem man niobige Säure in einem Porcellanrohr zum starken Glühen bringt und darüber so lange Dämpfe von Schwefelkohlenstoff streichen läßt, als noch Gasentwicklung stattfindet. Schwarzes Pulver, sich beim Erhitzen entzündend und mit blauer Flamme zu niobiger Säure verbrennend. Es verbindet sich nicht mit Schwefelalkalien und bildet keine Schwefelsalze. Salzsäure Lösungen von Niobsäuren werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Die *Chloride* des Niobiums erhält man nach Hermann auf die Weise, daß man aus Sulfat dargestellte pulverförmige niobige

(1) Vgl. dagegen Jahresber. f. 1866, 205.



L. Troost und P. Hautefeuille(1) haben die directe Einwirkung des Sauerstoffs auf die Chlor Zirkons, Titans und Bors Oxychloride dargestellt. Zirkonoxychlorid ist ein fester flüchtiger Körper, Formel  $Zr_2O_3Cl_6$ . Das Titanoxychlorid hat die gleiche Zusammensetzung.

Auf Grund der von Ihm nachgewiesenen periodischen Abhängigkeit der physikalischen und chemischen Eigenschaften von der Größe ihres Atomgewichts hat D. delejeff(2) vorgeschlagen, das Atomgewicht des Cers mit  $\frac{1}{2}$  zu multipliciren, so dass es also  $= 138$  wird, wodurch bekommt die niedrigste Oxydationsstufe des Cers statt  $CeO$  die Formel  $Ce_2O_3$  und das höhere Oxyd die Formel  $CeO_2$ . Letzteres bildet zwar nach Holm und Rammelsberg Salze, kann aber andererseits oxydirend wirken, indem es Jod aus Jodwasserstoffsäure frei macht und Manganoxydulsalze in Mangansuperoxydsalze überführt. Die Stellung des Cers im System wird folgende:

|               |                  |                                   |                                                    |            |
|---------------|------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------------|------------|
|               | Rb               | Br — Zr                           | Ce                                                 | Ba — La    |
| Atomgewicht   | 85               | 87 — 90                           | 138                                                | 137. — 139 |
| Spec. Gew.    | 1.5              | 2.5 — 4.2                         | 2.2 (?)                                            | 3.6 — 4.0  |
|               | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> | SnO <sub>2</sub> CeO <sub>2</sub> PbO <sub>2</sub> |            |
| Molekulargew. | 60               | 82 122                            | 150 170 239                                        |            |
| Molekularvol. | 22               | 20 22                             | 28 34 36                                           |            |

Die Verbindungen des Cers erhalten die Form

| Frühere Formel                            | Formel nach Mendel     |
|-------------------------------------------|------------------------|
| $Ce = 92$                                 | $Ce = 138$             |
| $CeO$                                     | $Ce_2O_3$              |
| $CeCl_2$                                  | $CeCl_3(Ce_2Cl_6 ?)$   |
| $K_2SO_4, CeSO_4$                         | $Ce(OSO_4)_2$          |
| $2KNO_3, 3CeN_2O_6, 4H_2O$                | $CeK(NO_3)_4, 2H_2O$   |
| $Ce_2P_2O_7$                              | $CeP_2O_7$             |
| $CeO, Ce_2O_3 = Ce_3O_4$                  | $CeO_2$                |
| $CeO, Ce_2O_3, 2H_2O$                     | $CeH_2O_4 = CeO_2$     |
| $CeSO_4, Ce_2(SO_4)_3, 8H_2O$             | $Ce(SO_4)_2, 4H_2O$    |
| $4KNO_3, Ce(NO_3)_3, Ce_2(NO_3)_6, 4H_2O$ | $CeK_2(NO_3)_6, 2H_2O$ |

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 298; Compt. rend. 38, 568; Im 49; Bull. soc. chim. [2] 18, 240. — (2) N. Petersb. Acad. Bull.



r endgültigen Feststell  
elejeff die spec. Wärn  
H. Schuchardt (au  
wurde. Der Versuch ei  
n die Zahl 138 für das  
, indem  $138 \cdot 0.050 = 6.9$   
elejeff betrachtet die s  
vorläufig bestimmte.

. Müller (1) hat sich  
ville (2) über die E  
asserdampf und Wasser  
senoxyduloxyd veranlaß  
n (3) über denselben G  
n und neue Versuche  
sich heraus, daß Wasse  
ung von Wasserstoff  
Hammerschlag angewar  
duction des Hammersa  
off 46 Stunden und au  
on nicht mehr oxydirba  
e Wasser wurde durch ei  
veggenommen. Quecksi  
uction des Hammerschla  
r etwas gebogenen und  
re befand sich neben  
blorcalcium, an der an  
1, Hammerschlag und Qu  
wurde verdampfte das C  
oben und floß stetig wi  
em Erhitzen wurde nur  
funden, der beim Glühe  
stoff erkennen ließe. Fr  
rch Erhitzen von meta  
xyd in Gegenwart von

. Ann. **144**, 609. — (2) Ja  
1866, 100; f. 1868, 154.

dampf nach einiger Zeit ein constantes Verhältniß zu den Gasen hervorgerufen wird, vorausgesetzt, daß die Temperatur und die Länge der angewandten Glasröhren sind. Es wurde jetzt durch neue Versuche festgestellt, daß Wasserstoff durch Hammerschlag bei Gegenwart von Chlorcalcium vollständig oxydirt wird. Kohlenoxyd durch Hammerschlag bei Gegenwart von Chlorcalcium wurde nicht vollständig in Kohlensäure umgewandelt. Nach  $3\frac{1}{2}$  stündigem Erhitzen in einer durch Silber abgesperrten Glasröhre waren in 15 cbcm 22 cbcm  $\text{CO}_2$ , und 15 cbcm  $\text{CO}$  enthalten. Die Kohle hindert also die Reduction des Hammerschlages. Es wurde nun Hammerschlag mit Kohlenoxyd in einer zugeschlossenen Röhre, welche noch Wasser und ein Stück Kali zur Absorption der Kohlensäure enthielt, erhitzt, ergab sich dann bei 21 cbcm Inhalt  $3\frac{1}{4}$  cbcm Rest, bestand aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, welche durch Wechselwirkung von gebildetem metallischem Eisen und Wasserdampf gebildet hatte. Kohlenoxyd allein durch Hammerschlag bei Gegenwart von Kali und Chlorcalcium erhitzt, wurde dagegen bis auf eine geringe Spur vollständig oxydirt. Mit Stickstoff gemischt blieb stets ein Rest des Kohlenoxyds unangegriffen. — Durch Fällung von amorphen Eisenoxynitrat nimmt aus einem Gemenge von Wasserstoff und Wasserdampf allen Wasserstoff fort, natürlichen Eisenerze dagegen wirken meist bei sehr hoher Temperatur und bei Gegenwart von Chlorcalcium. Wurde eine mit feuchtem Wasserstoff gefüllte Glasröhre in welcher sich an den beiden Enden reducirtes Eisen und Kupferoxyd befanden, an diesen Enden erhitzt, so wird das Kupferoxyd reducirt, indem das Eisen oxydirt. Nach  $3\frac{1}{2}$  stündigem Erhitzen ergab sich noch ein Rest von  $\frac{3}{4}$  Zoll Wasserstoff bei einer 8 Zoll langen Röhre. Das gleiche Residuum wurde auch bei Anwendung von Magneteisenstein statt Eisen erhalten. Bei Anwendung von Hammerschlag war kein Rückstand zu bemerken.

Kupferoxyd erhitzt, das wie bei den früheren Versuchsversuch erhitzt wurde. Die Wirkung von Wasserstoff deutlicher Weise.

J. Maumené (1) sucht auch (2) und von H. Deville Versuchsversuch die nach Seiner Theorie

$\text{Fe}_{28}\text{O}_{47} = \text{Fe}_2\text{O}_{3.71}$  besitzt die Wirkung von Chlor auf Kupfer. Brescius (4) hat eine Eisenoxydhydrat angestellt mitgetheilt. Eisenoxydhydrat in Salzsäure (1.01 spec. Gew.), Auswaschungs durch Decantieren trocknen bei mittlerer Temperatur zunächst, dass dieses sich vollkommen trocken erwärmen Wasser mechanisch gebildet Wasser anzuziehen kommt ziemlich nahe. Möglichst Salzsäure gestellt trat bei 4 Tagen eine merkliche Veränderung. In 1 Monat war gar keine Veränderung. In dem Falle hatte dasselbe bei 100° über Schwefelsäure 27.46 Gew. verloren. Es verlor es auf 80 Tausend aus zwei Bestimmungen 1.01 spec. Gew. Hydrat erst bei mittlerer Temperatur über Schwefelsäure und schließlich bei 100° getrocknet,

Bull. soc. chim. [2] 18, 25. —

(3) Jahresber. f. 1870 in der Chem. [2] 3, 272; Bull. soc.

al 10·8775 Th. Wasser. Aus <sup>Messoxyd-  
hydrat.</sup> ch keine der von anderen Che-  
hydrat aufgestellten Formeln :  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$  berechnen, sondern  
iche Weise bereitetes und gleich  
iches Hydrat gleiche Mengen  
enthält. Brescius hält es für  
Oxyd nur ein Gemenge ver-  
skanntlich zeigt ein so bereite-  
nderes Verhalten verschiedenen  
als frisch gefälltes Hydrat. So  
trat gleich nach dem Füllen in  
(Gew.), Salpetersäure (1·2) und  
r, während dasselbe nach dem  
(nach ca. sechs Stunden) sich  
petersäure und noch langsamer  
(in Minuten) löste. Hatte der  
ter Wasser gestanden, so löste  
in Salzsäure, in etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde  
und in Essigsäure erst nach un-  
in allen drei Fällen bleibende  
möglichst befreit, löste sich in  
Säuren wieder gefällt. Auch  
erschlags kommt es mitunter,  
kannten Bedingungen vor, daß  
Wasser löst. Aehnlich wie das  
befindliche Hydrat, als es Zeit  
verhielt sich auch das getrock-  
Weise suchte nun Brescius  
ehr ähnliches Product zu erhal-  
waschene Hydrat wurde mit so  
rgossen, daß die entstandene  
llständig mischbar wurde, der  
abfiltrirt und hierauf so lange  
n nur noch solcher am Hydrat  
pfen konnte der Aether durch



|                                    |       |       |       |        |
|------------------------------------|-------|-------|-------|--------|
| Eisenoxyd . . . . .                | 75.6  | 76.5  | 72.6  | 75.6   |
| Wasser . . . . .                   | 19.0  | 20.1  | 22.5  | 21.6   |
| Unlöslicher Rückstand . . . .      | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.3    |
| Alkali und andere Verunreinigungen | 5.8   | 8.3   | 4.8   | 2.7    |
|                                    | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0. |

H. Rheineck (1) schließt aus von Ihm ausgeführten Analysen (2), daß das schwefels. Eisenoxydulammoniak und das schwefels. Eisenoxydulkali nicht wie bisher angenommen mit 6, sondern mit 5 Aeq. Wasser krystallisiren, während die schwefels. Ammoniakmagnesia und das schwefels. Kupferoxydammoniak auch nach Ihm 6 Aeq. Wasser enthalten. Diese Doppelsalze, welche bisher unter der allgemeinen Formel  $MO, RO, 2SO_3 + 6HO$  gebracht wurden, zerfallen daher in zwei Reihen. Die Annahme, daß diese Salze sich von den Vitriolen  $MO, SO_3 + 7HO$  dadurch ableiteten, daß  $HO$  durch  $RO, SO_3$  ersetzt wird, verliert also ihre Bedeutung; man könnte jedoch bei den schwefels. Doppelsalzen des Eisenoxyduls eine Ersetzung von  $HO, HO$  durch  $RO, SO_3$ , also (was viel wahrscheinlicher) die Ersetzung eines chemischen Aequivalents gegen ein anderes annehmen.

Krystallwassergehalt einiger schwefels. Eisenoxydul-Doppelsalze.

J. de Mollins (3) hat die Formel der Eisensäure festzustellen versucht. Zur Analyse wurde seiner großen Beständigkeit halber das Baryumferrat gewählt, welches leicht durch Fällen einer Kaliumferratlösung durch Chlorbaryum erhalten werden konnte. Das Verhältniß zwischen Eisenoxyd und frei werdendem Sauerstoff durch den Verbrauch an Normaloxalsäure oder an Ferrosalz in saurer Lösung zu ermitteln war deshalb unmöglich, weil die Zersetzung der Eisensäure durch Mineralsäuren so außerordentlich schnell stattfindet, daß sich selbst bei einem

Eisensäure.

(1) Dingl. pol. J. 202, 268; Bull. soc. chim. [2] 16, 240. — (2) Diese waren indirecter und sehr complicirter Natur. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 626 (corr.); Zeitschr. Chem. 1871, 605; Bull. soc. chim. [2] 16, 246.







ur Verjagung der  
n die Chromsäure i  
uerst gelinde unter st  
einzelnen Krystalle v  
einander haften und  
ch den Geruch noch  
en sind. Man erhält  
bis 85 Proc. reine  
perationen eine gentl  
mmelt, so kann ma  
utzen.

Erhitzen und stete  
sich leicht größere  
wicklung schmelzen,  
asser unter brauner,  
nlicher Farbe löst. I  
zusammen, dringt je  
ein. Läßt man 15  
mit eingesenktem  
die Temperatur bis 1'  
und das Erstarren  
193° C. steigt, beginn  
ler krystallisirten Ch  
benzin bestimmt) fand  
r geschmolzenen = 2  
chiedener Chromsäure

| Spec. Gew. |
|------------|
| 1.7028     |
| 1.84416    |
| 1.8448     |
| 1.84412    |
| 1.22884    |
| 1.22100    |
| 1.21914    |

| pec. Gew. | Temperatur |
|-----------|------------|
| 1·20940   | 35·0°      |
| 1·20714   | 12·0°      |
| 1·20264   | 20·1°      |
| 1·20369   | 30·9°      |
| 1·15692   | 19·0°      |
| 1·0957    | 19·5°      |
| 1·0694    | 14·5°      |
| 1·0679    | 18·0°      |
| 1·0606    | 16·0°      |

1) l. in einer vorläufigen Kalium-  
dichromat  
gegen Salze-  
tersäure.  
 einer heißen Lösung von  
 concentrirter Salpetersäure  
 violettrothe Gruppen von  
 rhombischen Tafeln bilden,  
 $\text{CrO}_3 \cdot \text{KNO}_3$  (2) stimmte.  
 beim Erkalten nicht wieder  
 in Kaliumdichromat. Beim  
 Erhitzen unter Ausgabe rother  
 Flüssigkeit. Beim Um-  
 schmelzen so wie beim Erhitzen von  
 Kaliumdichromat Ueberschuss von Sal-  
 petersäure granatrothe Krusten von  
 Nadelblättchen, deren Chrom-  
 säure  $2\text{CrO}_3$  (3) wahrscheinlich

2) die Einwirkung von Am- Chlorchrom-  
säure gegen  
Ammoniak  
 moniak der Chromsäure untersucht.  
 3) durch trockenes reines

117; Bull. soc. chim. [2] 115,  
 die Verbindung des Nitroderivat  
 $\text{CrO}_3 \cdot (\text{OK}) \cdot \text{O} \cdot \text{CrO}_3 \cdot (\text{NO}_2)$  entspre-  
 chend (Dichromat). A. M. — (3) Viel-  
 1) also das Nitroderivat eines tri-  
 Chem. [2] 4, 58 u. 211; Bull.

Ammoniak unter Temperaturerhöhung  
 Pulver verwandelt, welches, nach  
 Salmiak durch kaltes Wasser, durch  
 heissem Wasser ein Salz von der Formel  
 $\text{CrO}_3 \cdot \text{OK} - \text{CrO}_2 - \text{CrO}_2(\text{OK})$  in schöne  
 Es hatte also hier eine Condensation  
 Salzes ohne Eintritt von  $\text{NH}_3$  an die  
 den Chloratome stattgefunden. Wahrscheinlich  
 hierbei noch eine zweite, bis jetzt un-  
 bindung. Um eine glattere Reaction  
 des Ammoniaks zu erhalten, suspendirte  
 chlorenchroms. Kali in wasser- und  
 und leitete in diesen trockenes Ammoniak  
 24-stündiger Einwirkung, wobei sich  
 zuletzt schwefelgelb färbte, wurde der  
 nach seiner völligen Verdunstung mit  
 in welchem sich das Meiste unter  
 braunen Pulvers löste. Aus der roth  
 eingedampften Lösung wurden schön  
 matische Krystalle erhalten, deren An-  
 zahl  $\text{CrO}_3 \cdot \text{OK} \cdot \text{H}_2\text{N}$  führte. Diese Kaliumamid

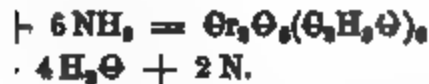
lich in Wasser; mit Natronlauge, selbst  
 gossen ist nicht der geringste Ammoniak  
 merken. Beim Erhitzen aber bis zum  
 Kochen beginnt sich das Salz zu zersetzen  
 in grosser Menge zu entwickeln.

Wasser im hermetisch geschlossenen I  
 sich saures chlorenchroms. Kali und Ammonia  
 von salpetriger Säure auf die wässrige  
 dichromat, Wasser und Stickgas :



Diese Amidochromverbindung verhält sich  
 organischen Amiden sehr ähnlich. Mit Silber-  
 chlorid oder Silbernitrit geht es

erwähnte in Wasser unlösliche mit dem Kaliumamidochromat der Analyse noch nicht zu über- Es ist jedoch wahrscheinlich,  $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{N})$  besitzt. — Ver- on Ammoniak auf Chromaci- zu erhalten, ergaben negative durch Luft verdünntem Am- trat unter Feuererscheinung in. Chromacichlorid in Eis- zugeleitet gab essigs. Chrom- monium :



moniak auf in Chloroform ete sich ein amorpher brauner chen mit Wasser eine Substanz  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten wurde. Im kelt dies Salz Ammoniak und en im Rückstand. In Wasser it braungelber Farbe löslich. hriebene Kalisalz entsprechen p e (1) dargestellten Chloride ie Structur :



h durch Einwirkung von chlor- gelöstes Anilin ein Diamin zu negativem Erfolg. Es bildeten gen unbekannter Natur. Durch ochromat auf eine heiße wäs- m bildete sich gelbes Kalium- geblich nach der, offenbar un-

Kaliumamido-  
chromat.Chromaci-  
chlorid gegen  
Ammoniak.



läßt sich diese Reaction zu einer Methode zur Darstellung von Untersalpetersäure bildet mit Kaliumsalpetersäure  $\text{N}\text{O}_2\text{Cl}$ .

Heintze hat auch das Kali. Man erhält dies durch concentrirten siedenden Löser mit der nöthigen Menge rauchender

Die Flüssigkeit färbt sich und dunkel und beim Erkalten Chromochromat als dunkelbraunes Chromat entwickelt noch leichter freies Bismut Chlor. Untersalpetersäure in der Flüssigkeit, wahrscheinlich in der verdünnenden Fluorverbindung darzu Resultaten; es entstand stets

im.

Gayot (1) hat durch allmählig gesteigertes Erhitzen von fein gepulvertem Kali mit concentrirter Jodwasser

aus Kali  $\text{CrO}_3 \cdot \text{J}$  und zwar in

halten. Mit Wasser zersetzt sich in Jodwasser und saurem chroms. Kali

Jod. Durch anhaltendes Erhitzen entweicht ebenfalls Jod und es bleibt von Jodkalium und Chromsäure

ettnow (2) beschreibt ein chlorid  $\text{Cr}_2\text{Cl}_4\text{O} + 4\text{CrO}_3$ , welches ein Chromoxychlorid durch Einwirkung

Compt. rend. 33, 46; J. pr. Chem. [2] 4  
Bull. soc. chim. [2] 18, 248. — (2) 1  
him. [2] 18, 79.

s. Kali erhalten hat. Dasselbe, sowohl wie den physikalischen mit dem von J. E. Thorpe (1)  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$  identisch.

ist Untersuchungen über die Nickelsalze durch den galvanischen Elementen, in deren Stromzelle ein Voltameter zur Messung, und ein Rheostat, durch den erhalten werden konnte, eine gewogene Platin-Nickelplatte. Es folgen die Spec. Gewicht der Lösung = 1.0223. Metallische Nickel betrug 1.0503. Niederschlag matt-schwarz; des berechneten. *Chlornickel*, 1.0503. Niederschlag schwarz, metallische Oberfläche zeigend. Gew. der berechneten Menge. r Lösung = 1.0223. Nieder- oben mit einem grünlichen gesetztes Metall = 52.0 Proc. bgesetztes Metall = 96.0 *vid.* Glänzend metallischer c. der berechneten Menge. 2. Gew. der Lösung = 1.016. unter befindlichem metallischem

Nickel.

Vgl. dessen Entgegnung Pogg. Ann. 9; Bull. soc. chim. [3] 18, 251. —



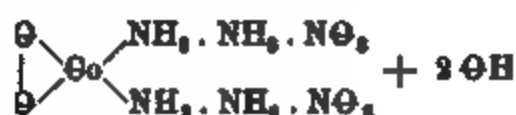
neue Bestimmungen d  
 id Nickel geliefert. I  
 aten im Princip mit d  
 omma r u g a (2) übere  
 von *Strychnin* und *Bruc*  
 en Kobaltidecyanbaryum  
 löste dar und bestimmte  
 en erst an der Luft,  
 t krystallisirten Salze 1  
 $12(\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{H}_2 + 8$   
 $+ 20\text{H}_2\text{O}$ . Sechs Ana  
 das Atomgewicht des  
 , im Mittel 59.05; sechs  
 es zwischen 58.76 und  
 stimmungen durch Gl  
 . Wasserstoffstrom erg  
 3.05 und 59.11. — Die  
 altsalze erhaltenen Dop  
 1 und Brucin hatten die  
 $10\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{Ni}_3\text{Cy}_{12}(\text{C}_{21}\text{H}_{22}$   
 en des Brucinsalzes erg  
 , zwischen 57.79 und 5  
 sen des Strychninsalzes  
 d 58.04.

t Seine Untersuchung  
 des Kobalts fortgesetzt  
 id Gibbs beschrieben.  
 kobalt ist nach Gibbs .  
 neFormel  $\text{Er} \beta (\text{NH}_3)_6 10\text{H}_2\text{O}$   
 .her und Gibbs erwä  
 $7\text{HO}$  ist ebenfalls

1871, 789 (corr.); Zeitschr. f.  
 Chem. News 24, 235; Bull  
 . 1866, 248. — (3) Deutsch. cl  
 24, 252. — (4) Jahresber. f.

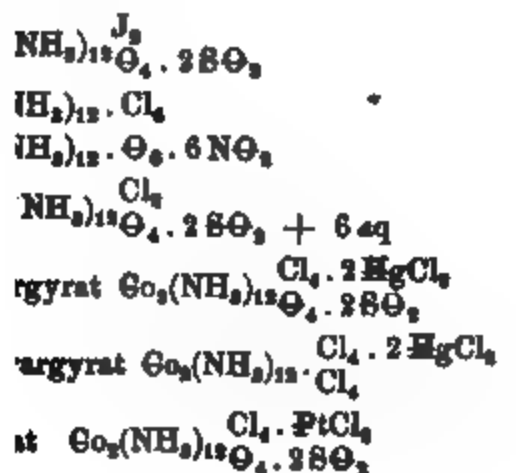


urpureokobaltreihe und  $(\text{NH}_3)_6 + 6 \text{OH}_2$ . Gibbs hat  
 reokobalt  $\beta 10 \text{NH}_3 \text{Co}_2 \text{O}(\text{C}$   
 es Salz  $\beta 10 \text{NH}_3 \text{Co}_2 (\text{Gr}_2 \text{O}$   
 schuppen erhalten. Ein frül  
 ivengrünes Salz hat Gil  
 bereitet und ihm die  
 $- 2 \text{OH}_2$  oder



urch Einwirkung von sal  
 saures schwefels. Pur  
 etwas Salzsäure hat Gibl  
 er nach Ihm das erste  
 er vielmehr di-hexatomige  
 Die Verbindung hat  
 $\text{O}_2)_2 + 10 \text{NH}_3 \text{Co}_2 (\text{NO}_2)_6$   
 önen granatrothen Octaë  
 er und kann unveränder

k (1) hat Derivate von La  
 faten dargestellt. Von  
 ht :



Chlorfärbijodat  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{12}\text{Cl}_4\text{J}_4\text{O}_8 + 2\text{aq.}$

Eben so von den Roseosalzen :

Jodidsulfat  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{O}_4\text{J}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{aq.}$

Bromidsulfat  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{O}_4\text{Br}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{aq.}$

Chlorid  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_2 + 2\text{aq.}$

Nitrat  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{O}_8\text{N}_6 + 2\text{aq.}$

Chloridsulfatammoniumsulfat  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{O}_8\text{Cl}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{N}_6 + 2\text{aq.}$

Sulfatchlorohydrargyrat  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 6\text{aq.}$

Nitratchloroplatinat  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{O}_8\text{Cl}_2\text{PtCl}_2\text{N}_6 + 2\text{aq.}$

Nitratchlorohydrargyrat  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{O}_8\text{Cl}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{N}_6 + 2\text{aq.}$

Chloridnitrit  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{O}_8\text{Cl}_2\text{N}_2 + 2\text{aq.}$

Von den Purpureosalzen wurden dargestellt :

Chlorid  $\text{Cl}_2\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_2$

Chlorooxalat  $\text{Cl}_2\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{O}_4\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{aq.}$

Nach C. W. Blomstrand (1) erhält man durch Einwirkung von Jod auf Kobalttriamin Verbindungen vom Typus des Roseo- und Luteokobaltiaks. Durch Mischen von cyans. Kali und essigs. Kobaltoxyd. Derselbe ferner (2) die Verbindung  $\text{KO.NG.N}_6$  in dunkel-lasurblauen quadratischen Krystallen. Durch Mischen von platocyans. Kali (cyans. Kaliumplatinoxydul) entsteht ein Salz, welches bei weitem beständiger als jenes und ohne weitere Zersetzung umkrystallisiren kann.

Nach folgenden Analysen (3) soll sich das am Zink durch eine größere Reinheit von dem Kupfer unterscheiden :

(1) J. pr. Chem. [2] 3, 206. — (2) J. pr. Chem. [2] 3, 420.  
(3) Am. Chemist [2] 1, 420.

# Unorganische Chemie.

| Schlesien | Bleiberg | Lehigh | New |
|-----------|----------|--------|-----|
| 97.471    | 98.054   | 99.982 | 9   |
| 2.398     | 1.568    | —      |     |
| Spur      | 0.282    | —      |     |
| 0.186     | 0.101    | 0.018  |     |

h E. Priwoznik (1) bilden sich inelementen schon nach fünftägig m Gebrauch glasglänzende Kry on, welche sich nach der krystall en Untersuchung als identisch on Marignac (2) erhaltenen S illten. Der chemische Proceß, attfindet, wird durch die Gleichu  $+ Zn + 2MnO_2 = (2H_2N + ZnCl_2)$  lt, wenn man annimmt, daß Mar

Mendelejeff (3) bemerkt, daß d der von Ihm nachgewiesenen schen und chemischen Eigenschaf Gröfse ihrer Atomgewichte vern am nicht das ihm zugeschrieb önnne. Diefs sei jetzt durch E z der spec. Wärme (0.057) die o daß das Indium in folgender F

|               | Pb   | Ag      | Cd    | In        | Sn   |
|---------------|------|---------|-------|-----------|------|
| ht            | 106  | 108     | 112   | 118       | 1    |
| icht          | 11.7 | 10.5    | 8.6   | 7.3       | 7    |
| alsbild. Oxyd |      | $Ag_2O$ | $CdO$ | $In_2O_3$ | $Sn$ |

Atomgewicht des *Urans* verdoj nn  $UCl_4$ , das Oxyd  $UO_2$  und das esetzt ist.

gg. Ann. 143, 467; Dingl. pol. J. 20 2, 8. — (3) N. Petersb. Acad. Bull. 1 1870, 93.

K. J. Bayer (1) hat eine Methode zur Darstellung<sup>1</sup> von reinem Indiumoxyd angegeben, welche darauf beruht, daß die löslichen Indiumverbindungen durch saures schwefelsaures Natron beim Kochen vollständig gefällt werden, während die das Indium begleitenden Metalle größtentheils in Lösung bleiben. Man löst nach dieser Methode zuerst wie gewöhnlich Freiburger Zink in Salzsäure, so daß ein kleiner Theil des Metalls ungelöst zurückbleibt, auf welchem sich beim Digeriren in 24 bis 36 Stunden alles Indium niederschlägt. Die Metallmasse wird dann nach Abgießen der Chlorzinklösung von dem ungelösten Zink abgeschlämmt, einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, um gebildetes basisches Chlorzink zu lösen, und dann der Metallschlamm mit heißem Wasser vollständig ausgewaschen. Letzterer wird dann mit Salpetersäure behandelt, die Flüssigkeit ohne Filtration mit Schwefelsäure im Ueberschuß versetzt, eingedampft, bis alle Salpetersäure verflüchtigt ist, abfiltrirt, der Niederschlag gut ausgewaschen und das grüngelbe Filtrat mit Ammoniak im großen Ueberschuß versetzt; Cu, Zn und Cd werden gelöst, während alles Indium und Eisen mit nur wenig Zn, Cd, Pb und Cu zurückbleibt. Diesen Niederschlag löst man nach gutem Auswaschen in der möglichst kleinsten Menge Salzsäure, versetzt mit saurem schwefels. Natron im Ueberschuß und kocht so lange, bis fast aller Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist. Alles Indium scheidet sich nun völlig frei von Cu, Zn, Cd und Fe als weißes, sehr feines krystallinisches Pulver aus. Dasselbe wird sofort abfiltrirt und mit heißem Wasser ausgewaschen. War viel Eisen zugegen, so muß in einer Atmosphäre von Kohlensäure filtrirt, oder noch einmal gelöst und mit saurem schwefligs. Natron gefällt werden, da sonst durch

(1) Ann. Chem. Pharm. 150, 372; Zeitschr. Chem. 1871, 391; Bull. soc. chim. [2] 10, 88.



it Kupfer studirt, allein keine Zusammensetzung.

heilt einige Beobachtungen über Verkupfern.  
upfer und Messing auf galvan-

E. T ü n g e l (2) bildet sich beim  
chen mit Kupfersulfatlösung in  
f 200° ein grünes Carbonat als  
letzterem nach Monate langem  
ein intensiv blaues Carbonat,

Künstliche  
Bildung von  
Azurit.

Wasser aus der Röhre ver-  
Gypskrystalle sich bilden. Die

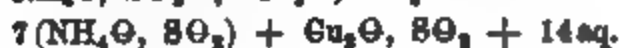
blauen Carbonats stimmen so  
ürlichen Azurits überein, daß  
für wahrscheinlich halten, der  
habe sich aus Malachit durch  
) und Abgabe von Wasser nach  
reuchs gebildet. — Die Ver-  
anke seine intensive Farbe einer  
de dadurch widerlegt, daß selbst  
) g) dieses Minerals sich kein  
s.

st die Sulfite des Kupfers unter-  
rothe Salz ist, wie schon Ram-  
nach der Formel  $\text{CuO} \cdot \text{SO}_2 +$   
mengesetzt. Das einfache Oxy-  
) konnte nicht erhalten werden.  
dargestellt :

Kupfersulfid.



vgl. auch Jahresber. f. 1870, 1108. —  
188. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871,  
1881, 266.



In Bezug auf die rationellen Formeln für diese Verbindungen entwerfen wir auf die Abhandlung verweisen.

A. Bauer (1) giebt eine bessere Darstellung des früher (2) von ihm dargestellten *Bleiplatins*. Man schmilzt das Platin mit einem kleinen Ueberschuss von Blei unter einer Decke von Boraxglas, was leicht und unter Feuererscheinung geschieht. Hierauf den Tiegel mit dem Metallgemisch etwa durch Umgeben mit heißer Asche umgibt, schlägt ihn dann entzwei. Man erhält so eine Verbindung in Form einer sehr schön krySTALLINEN vollkommen wismuthähnlichen röthlichen Masse, die leicht pulvern lässt und durch Behandlung mit Salpetersäure bei Luftzutritt leicht von dem kleinen Ueberschuss befreit werden kann. Die Dichte war jetzt 14.89, hatte also eine Contraction stattgefunden, was die Zusammensetzung die Dichte 14.89 berechnete. Beim Zusammenschmelzen dieses Bleiplatins mit einem Atomgewicht Blei ändert sich das Aussehen wenig, dagegen erscheint es weiß und krySTALLIN. Beim Schmelzen mit einem Platinüberschuss. — Diese Einwirkung des Bleis auf Platin hat auch einige andere Legirungen des ersten und zweiten wurden zwei Gewichtstheile Blei geschmolzen, die mit einem Gewichtstheil Quecksilber

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 449; Wien. Acad. Ber. 1871, 338; Zeitschr. Chem. 1871, 542; Dingl. pol. J. 1871, 260. — (2) Jahresber. f. 1870, 384.

ange der Einwirkung von <sup>Stahlgrau-</sup>  
 gesetzt, als Bleiweiß und  
 s zurückbleibende Product  
 ng  $Pb_2Hg_3$ . Es ist fest,  
 ert beim Aufbewahren an  
 be ins bläulich-gelbe und  
 n 12·49. Hier ist keine  
 b die Dichte zu 12·60 be-  
 n von Crookewitt (1)  
 von Quecksilber und Blei  
 en Angaben überein. —  
 mit etwas mehr als 1 Thl.  
 nter sehr lebhafter Feuer-  
 ie erhaltene schön krystal-  
 girung wurde dann in der-  
 ohlensäure und Essigsäure  
 it in Lösung ging. Dann  
 mensetzung  $Pd_3Pb$ . Diese  
 isches stahlgraues Pulver  
 zeigt ein spec. Gew. von  
 nicht im Stande Wasser-  
 und Silber konnten keine  
 Zusammensetzung erhalten

neues Thalliumdoppelsalz <sup>Thallium-</sup>  
 $Cy_4CO(TlO)_2$  dargestellt. <sup>Thallium-</sup>  
 en heißer Lösungen von <sup>doppelsalz.</sup>  
 $l_3$  (4·334 g) und Thallium-  
 de Reaction stattfand :  
 $7_6 CO(TlO)_2 + CO(K)_2$   
 7·094 g Platincyanthallium

8. — (2) Chem. Soc. J. [2] 2,  
 ; Zeitschr. Chem. 1871, 414;  
 .. [2] 18, 87.



mit 4.680 g Thalliumcarbonat konnte die einfache Verbindung erhalten werden. Ebenfalls von 4.884 g Platincyanbaryum mit Thalliumcarbonat. Das Salz bildet rechtwinklige im durchfallenden Lichte prachtvoll erscheinen, während ihre reflectirte Farbe bronzegrün von stark metallischem Glanze ist schwer löslich in heißem, unlöslich in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung ist absolut farblos, beim Erkalten das Salz nicht wieder abzuscheiden, sehr concentrirt ist; sie setzt jedoch weißes Thalliumhydroxyd ab, welches entweder ein Hydrat oder bloß ein Thalliumhydroxyd sind gleichzeitig abgeschiedenen Bestandtheile. Um krystallisiren zu bedient man sich am besten in wässriger Lösung von Thalliumcarbonat, findet man, daß sie beim Erkalten nichts auszuscheiden zeigt die wässrige Lösung mit verdünnter Salpetersäure entwickelt das Salz Thalliumcarbonat und hinterläßt einen rothen Niederschlag Thalliumplatinocyanid. Durch Jodkalium auf folgender Weise zersetzt:



Da die Krystallform dieser Verbindung verschieden von derjenigen des Thalliumcarbonats und Thalliumplatinocyanids ist (welche beide demselben System angehören), so hält es Friswell für möglich, daß dieses Salz nicht eigentlich ein Doppelsalz, sondern eine molekulare Verbindung der beiden Bestandtheile ist.

A. Knop (1) hat die Versuche von G. Thomsen über die Darstellung krystallisirter Körper vermittelst der Lösung im größeren Maßstabe mit einem

(1) Ann. Chem. Pharm. 1857, 863; Zeitschr. Chem. u. all. soc. chim. [2] 1857, 190 und Ann. Chem. Pharm. 1871, 297. — (2) Jahresber. f. 1867,

Titansäure ist aus Borax-Aus Phosphorsäure und Borax krystallisierte Titan- und Zinnverbindungen. krystallisirt zu erhalten. Die heils als wohlgebildete Combination langer feiner Prismen ger Zwillinge. Titansäure aus lisirt soll nach G. Rose tafelförmig sein, welche Er (Rose) als dem

Um zu entscheiden ob letztere sich Knop eine Quantität r; die grössten der Krystalle ge, sie waren von honig-gelber von glasartigem Demantglanz. ebene Unterlage gestreut, so rholten Versuchen stets ausgebei gekrenzttem Nikol. Diefes les quadratischen Systems und inlichkeit auf das rhombische. Krystalle ergab sich zu 2,9, is von 3,890 bis 3,972 besitzt. , dafs die Krystalle nicht reine Titan waren, sondern eine Zusammensetzung  $3\text{TiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5 [= (\text{PO}_4)_2(\text{TiO}_2)]$  resultate schien es Knop von Knop (1) beschriebenen, auf Titanverbindungen Titanverbindungen zu studiren. Die Krystalle, wie sie sich einer der Weissgluth nahen wurden vermittelst Salz- oder Salzsäure getrennt, durch Aufkochen ein flockiger, scheinbar mehlig - krystallinischer Rückstand, durch einen mechanischen Auf-

Aus Phos-  
phorsalz und  
Borax kry-  
stallisierte Ti-  
tan- und Zinn-  
verbindun-  
gen.

bereitungsproceß in Partien von verschiedenem Korn zerlegt. Der gröbste Rückstand diente zur Bestimmung der Form und der optischen Eigenschaften, der von feinerem Korn zur Bestimmung des spec. Gewichts und zur Analyse. Die Krystallformen waren bei allen Graden der Feinheit rechtwinkelige Parallelopipede, welche mit mehr oder minder großer Deutlichkeit auf das polarisirte Licht wirkten. Bei der Zinnverbindung, welche durch einen bedeutenden Zusatz von Zinnsäure zu Phosphorsalz entstanden war, wurden dagegen auffallend große Krystalle, welche mit der spitzen Pyramide des Anatases übereinstimmten, erhalten. Dieselben sind wahrscheinlich identisch mit der von G. Wunder aus einer Auflösung von Zinnsäure in einem Gemisch von Phosphorsalz und Borax dargestellten. Die mikrogoniometrische Messung ergab bei der pyramidalen Form einen Basiswinkel der quadratischen Pyramide, welcher sich dem von  $136^{\circ}36'$  hinreichend näherte. Die Größe dieser Krystalle war eine viel bedeutendere als die der auf andere Weise erhaltenen parallelopipedischen Formen, indem ihre Hauptaxenlänge bis zu  $\frac{1}{10}$  mm betrug, während die Seitenlänge der cubischen nur  $\frac{1}{350}$  mm erreichte. Die Pyramiden waren durchscheinend, weiß und rauh-flächig und zu Gruppen verwachsen, während die cubischen Formen farblos, durchsichtig und glatt-flächig erschienen. Das spec. Gewicht der Pyramiden wurde zu 3.98 und 3.87, das der Cuben zu 3.61 bestimmt. Die chemische Analyse ergab bei den Formen keine übereinstimmenden Resultate; sie enthielten beide Zinnsäure und Phosphorsäure und bei der pyramidalen Form wurde außerdem noch 7.63 Proc. Natron nachgewiesen. Die Verbindungen waren also wahrscheinlich noch verunreinigt und wurden deshalb mit sogenannter Eisphosphorsäure einige Zeit bei höherer Temperatur im Flusse erhalten. Unter dem Mikroskop zeigten sich die Krystalle dann angegriffen; ihre Enden und Kanten waren abgerundet. Die Analyse ergab nun für die pyramidale Form die Zu-

eibasisch-phosphorsauren Zinnsäure Aus Phosphorsalz und Borax krystallisierte Titan und Zinnverbindungen.  
 cubische Form die der einbasisch-  
 $\Theta_2, P_2\Theta_5$ . Wahrscheinlich war in  
 stallen auch noch dreibasisch-phos-  
 phen. Aehnliche Resultate wurden  
 onerde und Norerde in Phosphor-  
 Diese Erden waren aus Zirkonkry-  
 Carolina in Nord-Amerika stammten,  
 Wöhler erhalten. In Bezug auf  
 n o p, daß es ihm im Verlauf der  
 ungen sei, eine wesentliche Ver-  
 konerde zu constatiren, aber eben-  
 aupten, daß durch die von ihm  
 eine Identität beider Erden be-  
 löste sich in Phosphorsalzschnmelze  
 es gelang aber nicht, Krystalle aus-  
 - Die Krystallisationen aus Borax-  
 ämmtlich als Oxyde. Im Perrot-  
 gen der großen Gleichförmigkeit  
 ystalle ihren absoluten Dimensionen  
 alten. Es wurde deshalb so ver-  
 mäßiger Temperatur vor der Ge-  
 es Phosphorsalz mit dem betreffen-  
 d dann nur die eine, rechte oder  
 mit Inhalt erhitzt wurde. Durch  
 iden Strömungen wachsen dabei die  
 abgesetzten Krystallisationen, so  
 Krystalle von vortrefflicher Aus-  
 . Die Eigenschaften der so kry-  
 amten mit den von G. W u n d e r be-  
 ein. Die Angabe W u n d e r's, daß  
 Phosphorsalz und Borax bei über-  
 Zinnsäure in Rutilform, bei über-  
 lz in Anatasform oder cubischen  
 et in der Bildung der beschriebenen  
 ren ihre Erklärung. Diese Phos-



verschiedenwerthig ver-  
Knop in Krystallfor-  
mlich ist, dass dieselbe

Aus Phos-  
phorsalz und  
Borax kry-  
stallisirte Ti-  
tan und Zinn-  
verbindun-  
gen.

Das optische Verhalten  
stans wirkt entschieden  
dieses hier für die Ent-  
gebend gehalten werden  
sein, da das trigonale  
säure Lamellensysteme  
orkalium in so eleganter

durch diese Mittheilung  
früheren Versuche (2)  
act ausgeführten Unter-  
genden Resultaten : Die  
isirende Zinnverbindung  
ler Analyse als aus Zinn-  
die aus einem Gemenge  
elze erhaltenen Verbin-  
e. Zinnnatriumsalze. Es  
anden, zweierlei Krystall-  
wenig von dem Würfel  
e bildeten sich vorzugs-  
in möglichst gröfserer  
omit ein längeres und  
r, um sie vollständig in  
es aber nach früheren  
ar wahrscheinlich, dass  
n Zinnsäure die Tendenz  
rs bei Boraxzusatz), in  
zu werden, erhöht wird.  
ls die Entstehung der  
sein einer reichlicheren



Abhandlung über <sup>Antimon-</sup>  
 fert. Zuerst be- <sup>Äquivalent-</sup>  
 Antimons durch <sup>gewicht.</sup>  
 s; dasselbe ergab  
 ler gelbe Körper, <sup>Greene Anti-</sup>  
 Einwirkung von <sup>monit.</sup>  
 antimon bildet, hat  
 Zusammensetzung  
 Er läßt es jedoch  
 verschiedenen Dar-  
 vas von einander  
 des Schlippe'- <sup>Schlippe's-</sup>  
 die Gleichungen <sup>ches Salz.</sup>



n Chemikern) an-  
 onnte nicht isolirt  
 chem Salz ist in  
 nge des Schwefel-  
 antimons. Natron  
 z einwirkt :



eten Mengen von  
 it Hager's Vor-  
 gem Spießglanz

serie

Thl.

4 .

"

welche viel unter-  
 gern ein Salz in



n aus, welches aus 1  
ge. Natron besteht.  
mensetzung:  $3\text{NaS}$ , 8  
Krystalle bestehen au  
miden mit Scheitelw  
assen; das System sc  
rbindung ist schwach  
rt nicht eben rasch  
röllig in seine Comp  
) macht darauf au  
imon mitunter 10 l

2) stellt auf die W  
monmetall mit dem  
nd dem zehnfachen  
erhitzt, daß die Erh  
e statthat. Der etwa  
i mehrstündigem anh

ew (3) hat theilweis  
: Einwirkung des W  
Dasselbe wurde mit j  
nd dann einige Woch  
selbst überlassen. E  
gaben kleine glänzen  
10 Mol. Wasser en  
orphen Masse verthe  
derschläge selbst n  
kenen Niederschläge  
· Aether gewaschen,  
, ohne daß das Oz  
gt zeigten alle Niede

durch Zusatz von 3 bis 4 Mol. Wasser (Antimon-  
 Gewichts- wenge) zu 1 Mol.  $\text{SbCl}_3$ , genau  
 zung  $\text{SbOCl}$ . Die zum Antimonchlorür  
 armenge wurde nun vergrößert und die  
 schläge wie oben behandelt. Alle Nieder-  
 durch Zusatz von 5 bis 50 Th. Wasser  
 , entsprachen der Formel  $\text{Sb}_4\text{Cl}_5\text{O}_5 =$   
 diese waren amorph, wandelten sich aber  
 glänzende Nadeln um. Durch größeren  
 k der Chlorgehalt des Niederschlags noch  
 B. bei der 100fachen Menge Wasser der-  
 565 Proc. betrug. Das Antimonchlorür  
 ge Säure zu verwandeln gelingt nur durch  
 en mit stets erneuertem Wasser. — Das  
 tr  $\text{SbOCl}$  existirt in zwei Formen, der  
 rystallinischen. Die Krystalle sind rhom-  
 bischen Abstumpfungen an den scharfen  
 erbindung ist unlöslich in Alkohol und  
 ch in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und  
 chen erhitzt entwickelt sie Antimonchlorür  
 $\text{Sb}_4\text{Cl}_5\text{O}_5$ . Man stellt das krystallisirte An-  
 am zweckmäßigsten so dar, daß man  
 timonchlorid mit 17 Th. Wasser mengt  
 a läßt, bis der Niederschlag völlig krystalli-  
 filtrirt, abpresst und mit Aether wäscht.  
 ychlorid gewinnt man am besten durch  
 timonchlorür mit der dreifachen Wasser-  
 des käsigen Niederschlags nach Bunsen,  
 Schwefelsäure und Waschen mit Aether.  
 $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$  krystallisirt verschieden je nach  
 bei der Darstellung. Arbeitet man in der  
 man die 30fache Menge Wasser, arbeitet  
 me, so wendet man das 3fache Gewicht  
 und läßt das Gemenge einige Stunden  
 hen. Die Krystalle in der Kälte erhalten,  
 ende schiefe Prismen mit Abstumpfungen

an den Ecken, die Krystalle aus warmer l schwach grau und zeigen ziemlich compli tionen, die an jene der Soda erinnern. I der Krystalle der ersteren Art gehen sie un in jene der zweiten Art über. — Durch  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  in  $\text{SbCl}_3$  will R. Schneider (1) ein b chlorid erhalten haben; dasselbe ist nach nur ein Gemenge, indem Alkohol  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$  hinterläßt. (Dies hat übrig Schneider angegeben.)

W. C. Williams (2) hat durch Einw dendem Wasser auf Antimonchlorür einen l Zusammensetzung  $10\text{Sb}_4\text{Cl}_2\text{O}_5 + \text{SbCl}_3$  eben erwähnte Verbindung Schneider's hat nach Williams die Formel  $\text{Sb}_{16}\text{OCl}_{44}$

C. Schultz-Sellack (3) giebt an, d trale schwefels. Antimonoxyd  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$  durch Lösung von Antimonoxyd in mäßig concen säure in langen seideglänzenden Nadeln erh trockener Luft bleibt das Salz unveränder wird es zersetzt; beim Glühen entweicht anhydrid.

A. Genthner (4) hat eine Untersuc Zusammensetzung des Antimonsäurehydr Dasselbe war aus der Lösung des Kaliuman Salpetersäure abgeschieden und mit kalt lange gewaschen, als dasselbe noch saure und darauf bei gewöhnlicher Zimmertemp eines Sommerhalbjahres an der Luft tro Die Analyse desselben ergab: 1) daß das vö Hydrat weder Perhydroxy- noch Monhydrox Trihydroxyantimonsäure ist; 2) daß aus die

(1) Jahresber. f. 1859, 190. — (2) Chem. N (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 13. — (4) Jenaisch u. Naturw. 3, 131; J. pr. Chem. [2] 4, 488.

Erhitzen bis auf  $175^{\circ}$  so viel Wasser weggeht, daß M. hydroxysäure übrig bleibt; 3) daß beim Erhitzen auf 2' daraus gelbes  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  wird, welches bei  $300^{\circ}$  unter Sauerstoffgasentwicklung weiß zu werden und in  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  überzugehen anfängt.

W. C. Williams (1) hat durch Erhitzen von 1 M. Antimonsäureanhydrid (2) mit 3 Mol. Antimonpentachlorid im zugeschmolzenen Rohr auf  $140^{\circ}$  zwei Antimonoxychloride  $\text{Sb}_2\text{Cl}_3\text{O}$  und  $\text{Sb}_2\text{Cl}_7\text{O}_4$  dargestellt. I. erste bildet auf einer porösen Platte über caustisch Soda im Vacuum getrocknet eine völlig weiße kristallinische Masse, welche so schnell Feuchtigkeit anzieht, daß sie 5 Minuten der Luft ausgesetzt völlig zerfließt. Dieselbe ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Weinsäurelösung und leicht zersetzbar durch Wasser. Die Verbindung schmilzt bei  $85^{\circ}$  C. Bis zum Sieden erhitzt entwickelt sich Chlor, während 5- und 3f. Antimonchlorid überdestilliert und Antimonsäureanhydrid zurückbleibt. Das andere Oxychlorid, welches sich gleichzeitig mit dem vorhergehenden bildet, läßt sich wegen höheren Schmelzpunktes  $97,5^{\circ}$  C. von letzteren durch Erwärmen des Rohres in 85 bis  $90^{\circ}$  heißem Wasser durch Abgießen des flüssigen trennen. Es bildet gelbliche Kristalle.

Nach C. Schultz-Sellack (3) kann das neutrale  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$  leicht durch Abdampfen einer Lösung von Wismuthoxyd in mäßig concentrirter Schwefelsäure erhalten werden. Es bildet feine Nadeln, welche sich nahe bis zum Glühen ohne Zersetzung erhitzen lassen.

Nach A. Leist (4) bildet sich durch Auflösen

(1) Chem. News 24, 224. — (2) Dasselbe muß durch Zersetzen des Antimonpentachlorids mit Wasser, nicht durch Einwirkung von Petersäure auf Antimon dargestellt sein. — (3) Deutsch. ch. Ges. 1871, 18. — (4) Ann. Chem. Pharm. 1888, 29; Zeitschr. Chem. 1888, 566; Bull. soc. chim. [2] 1888, 252.



W. Jani (1) schlägt ein anderes als das übliche Verfahren zur Aufarbeitung von Uranrückständen vor, nach ihm mühe-los, einfach und billig ist und ein product reines Uranoxydnatron liefert. Im Princip es darin, daß man das mit Natronlauge aus dem phosph. Uranoxyd abgeschiedene Uranoxydnatron mit Natriumdicarbonat, in welchem es sich sehr leicht löst, erwärmt



und das gebildete kohlens. Uranoxydnatron durch Erhitzen auf etwa 400° wieder in Uranoxydnatron und durch Auswaschen zu trennendes einfach-kohlens. zerlegt :



Die Ausführung ist folgende. Man filtrirt die Uranphosphors. Uranoxyd, phosphors. Eisenoxyd, Kieselsäure, Ammoniaksalzen und Natronsalzen bestehend, und den Filterrückstand ohne ihn auszuwaschen in nicht verdünnter Schwefelsäure. Hat man die Gewohnheit, nach jedesmaligem Titriren sofort auf einem Filter zu sammeln, so wirft man sie gleich sammt dem Filter in die Säure. Man erwärmt einige Zeit unter Zugabe geringer Mengen Salpetersäure, um etwa reducirtes Uranoxyd wieder zu oxydiren. Die Lösung wird dann in eine geräumige Porcellanschale mit Brunnenwasser verdünnt und mit concentrirter Natronlauge, aus käuflichem Natron bereitet, so lange erwärmt, bis die schwache Farbe des Uranphosphats der pomeranzengelbe des Uranoxydnatrons gewichen und die Ammoniaklösung der Hauptsache nach beendet ist. Die ganze Lösung wird in ein hohes Becherglas gefüllt und durch Aufgießen von Brunnenwasser und Abziehen mittel einer Hebers so lange ausgewaschen, bis 50 ccm mit E

(1) Chem. Centr. 1871, 219.







zende Krystalle eines *Kaliumamalgams* in Rhombendodecaëder- und Octaëderform zu 5 mm lang werden. Bei Lösung in Flüssigkeit verschwinden sie wieder, wenn man sie sich unverändert. In Quecksilber, Kali und Natron, oder in ger Natron, je länger die Zeit, um so mehr man an, daß das Natriumamalgam  $\text{Na}_2\text{Hg}_{11}$  nur beigemengt die Zusammensetzung des Kaliumamalgams. Vergleich  $\text{K}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  und  $\text{K}_2\text{O}$  Formeln einige Wahrscheinlichkeiten. Kaliumamalgam ist schon von Berzelius, von Crookewitt (1), Natriumamalgam von Löwig (2) dargestellt. Bei der Bereitung des Zinkamalgams wird das Zink und Quecksilber mit Natriumamalgam versetzt.

Des Cloizeaux (4) hat die Iodkaliumamalgams, welches durch Chlorwasser an der Luft dargestellt war, dargestellt. Diese Krystalle sind sechs- oder achteckig, gelborange und wirken auf Licht; die größeren, von einem Natriumamalgam durchsichtig, bilden meiste Gruppen. Ihre Oberflächen sind parallel ihren Durchschnitten flach, mit vertiefungen, wie man bei Sublimation gebildeten Krystallen. Die Form ist die klinorhombische, wie man bei natürlichen Metallen findet.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 398. — (2) Chem. News 22, 245; Am. Chemist 18, 75. — (4) Ann. chim. phys. [4] 20, J. pharm. [4] 12, 116; Instit. 1870,

Wall (nach Maskelyne)  
die Zeichnung eines voll-  
und alle Winkel desselben

Tatsache, daß Oxalsäure im Quecksilber-  
chlorür.  
zu reduciren vermag, zur  
Methode an. Diese Reduction  
(2) beschrieben.

Angibt die Menge des Chlor- Quecksilber-  
chlorid.  
der Quecksilberchloridlösung  
von Eiweißlösung durch die-  
z von der Concentration der  
am und 0.1 g Quecksilber-  
; völlig klar, trübte sich da-  
innung. Eine solche chlor-  
ng soll mit Kalilauge einen  
— Wegen der Eigenschaft  
ist dies Mittel beim innern  
r zu empfehlen. Man wen-  
berchlorid 100 Th. Chlor-

Tribe (4) besprechen das Silber.  
bei der Einwirkung einer  
von Silbernitrat.

(5) wird Silbernitrat durch  
zu metallischem Silber redu-  
indem es in die Kohle ein-  
Reduction verbrauchten Par-  
Structur des ursprünglichen

htete an den antiken Silber- Brüchiges  
Silber.

; Zeitschr. Chem. 1871, 256. —  
Arch. Pharm. [2] 147, 218. —  
Am. News 24, 10. — (6) J. pr.  
22, 52.

Im October 1868 bei Hildesheim aufgefunden, eine sehr weit gehende Veränderung der Spur von Dehnbarkeit oder Zähigkeit war, die Bruchfläche hatte nicht mehr das Ansehen des Metalls, sondern zeigte sich meist auf der Außenseite der Gefäße, soweit sie von den Thonschichten berührt waren, bedeckte Chlorsilber von wechselnder Stärke. Zu Silber unterschied man von dem Chlorsilber eine fast schwarze, leicht zerbröckelnde Schicht, die Zusammensetzung der des Halbschlorsilbers nahe kam. In dem Chloride und dem noch unangegriffenen Silber fand sich eine geringe Menge eines braunen Pulvers, welches sich als Gold erwies. Die Analyse des Silbers ergab folgende Zahlen :

| I.    | II.   | III.  |
|-------|-------|-------|
| 94.00 | 96.20 | 94.78 |
| 2.70  | Spur  | 3.18  |
| 3.26  | 1.56  | 1.92. |

Reinlich war erst das Kupfer durch das den Wasser durchdringende Wasser in Chlorid umgewandelt worden, unter Bildung von Halbschlorsilber zu Chlorsilber, denn das Kupferchlorsilber wieder zu Chlorid geworden, so wurde von diesem das Silberchlorsilber in Silber umgewandelt. Da das Kupfer im stärkeren Verhältnisse zur Legirung herausgeführt wurde, so mußte der Zusammenhang der Theile aufgehoben werden. Es zeigt sich die Bruchigkeit der Gefäße, so daß eine schlechthin molekulare Veränderung Abstand nehmen kann.

Die Beobachtungen wie die vorstehenden machte ich (1) an Silbergefäßen, welche in Gräbern von Cypern gefunden waren und nicht unter

## Silber.

1500 Jahr alt sein konnten. Der größte Theil des Si mit Ausnahme eines inneren Kernes, war in einem so brüchigen Zustande, daß es mit den Fingern zerrieben werden konnte. Außen waren die Gefäße mit einer dünnen grauen Kruste umgeben, welche aus fein vertheiltem metallischen Silber, Chlorsilber, Schwefelsilber und einer sehr geringen Menge Jodsilber bestand. Church schreibt die Brüchigkeit einer molekularen Umwandlung zu. Die Analyse für den brüchigen und für den dehnbar gebliebenen lieferte dieselben Zahlen :

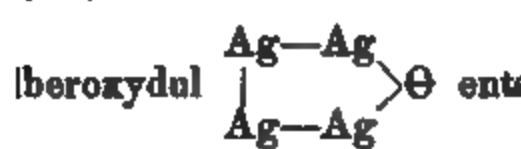
|                               |         |
|-------------------------------|---------|
| Ag =                          | 94.69   |
| Au =                          | 0.41    |
| Cu =                          | 8.48    |
| Pb =                          | 0.28    |
| Sb mit einer Spur As und Bi = | 1.21    |
|                               | 100.07. |

Die Analyse einer Silberurne, welche bei Bow in England gefunden worden war, hatte R. Warrington ähnliche Resultate geliefert.

J. Wislicenus (1) bespricht die Werthigkeit und Atomgröße des Silbers. Dieses Metall ist nach ihm zweiwertig und seine Atomgröße 108. Es sprechen hierfür die Silberoxydulderivate und die Silberverbindungen Acetylen und seiner Homologen, andererseits die Silberhaloïdnitrate : Silberbromürnitrat und Silberjodürnitrat. Die letztere Verbindung  $\text{Ag}_2\text{JNO}_3$  wurde durch längeres Erhitzen einer concentrirten Lösung von Silbernitrat mit Salpetersäure erhalten, ist aber schon von Preuss dargestellt und von Schnaafs und Kremer analysirt. Die von Weltzien beschriebene Verbindung  $2\text{AgNO}_3 + \text{AgJ}$  ist nach Wislicenus nur ein zufälliges Gemenge. Daß die Atomgröße des Silbers = 108 folgt aus der spec. Wärme des Silbers und aus dem v

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 68 (Corr.).

ismus der Verbindungsstufen, welche überdies noch bekannt sind. Es entsprechen



entscheiden, ob die schon bekannte Reaction des Silberoxyds ihre oder dem Silberoxyd zugehörig (1) eine saure Lösung her, so daß das Silbernitrat und wusch den Niederschlag in Wasser völlig aus. Das neutrale Lackmuspapier gebräunten blauen Fleck, auch frisches Lackmuspapier färbte sich gelblich. Silberoxyd, namentlich gelbes, ist alkalisch. Krystalle v

Reaction und reagiren alkalischer Silberfolie oder Silberoxyd ge-

als Chlorsilber in vier Zuständen <sup>Chlorsilber</sup> 1) in käsig-flockigem, 2) in pul-  
 uppig-krystallinisch geschmolzenem Chlorsilber in dem letzteren  
 niedrigeren Temperatur, oder sie  
 Grenze, bei welcher gelöst werden kann, eine Grenze, welche  
 die Löslichkeit in siedendem Wasser sehr groß, nimmt jedoch schnell  
 ab. Leichtesten löst sich in reinem Chlorsilber, wie man es durch  
 in der Kälte erhält, aber die Flocken lösen sich von selbst  
 sie durch Schütteln pulverförmig oder pulverigem Chlorsilber-  
 säurehaltigem Wasser wird wie durch Salzsäure gefällt.  
 (Silbersalz) und Chlor, welche eine Einheit Silber oder  
 einem flockigen oder pulverförmigen, stehen unter sich in dem  
 Fällung ist immer eine vollständige bei der Zersetzung zu-  
 bilden, sind ohne allen Einfluß des Chlorsilbers in reinem oder an-  
 gewandt von Salpetersäure verändert. Das käsig-flockige  
 theil die des pulverförmigen der Salpetersäure im Wasser  
 von körnigem Chlorsilber

ber. werden ebenfalls durch Lösungen von Silbersalz gefällt und die Fällung einer oder Chlor als Chlorsilber erfordert gleichen von Chlor oder von Silber, aber die gelösten körnigen Silbers ist niemals Brom- und Jodwasserstoffsäure lässt sich so ausführen, daß die Flüssigkeit noch Haloïdsalz einen Niederschlag giebt.

J. Pierre (1) bemerkt zu dieser Er schon früher beobachtet habe, daß Chlorsilber leicht in concentrirter Salzsäure  $\frac{1}{2}$  Th. in 100 Th. der Säure. Destillirte Salpetersäure mit einer geringen Quantität löst sich dasselbe, und gegen das Ende sich salpetersaures Silber ab.

Gräger (2) reducirt Chlorsilber in ammoniakalischer Lösung. Die Zersetzung und verläuft, besonders wenn man häufig schnell, so daß man binnen drei Stunden Silber reduciren kann; ein gewisser Ueberschuß von Ammoniak scheint auf den schnellen Verlaufe günstig zu wirken. Eine zeitlang bestehende Silber eine hellgraue oder schmutzige gegen das Ende wird diese aber dunkel schwarz. Nachdem dasselbe vom Zink mit reinem Wasser ausgewaschen ist, wird es in concentrirter Salzsäure gekocht, bis es völlig gelöst ist. Wird es dies nicht, so hatte das Silber nicht aufgenommen, man decantirt daher die Flüssigkeit und gießt eine neue Portion concentrirte Salzsäure hinzu. Nach dieser Operation sieht man sich hierbei meistens eine Spur Chlorsilber, welches beim Auswaschen mit Wasser durch etwa

(1) *Compt. rend.* 33, 1090. — (2) *Philosoph. Mag.*, Febr. 1871, 308 durch *Dingl. pol. J.* 217.

Das so dargestellte Silber  
 diese Weise lässt sich auch  
 noniakalischer Lösung redu-  
 Lösung neben Silber noch  
 in im letzteren Fall nicht  
 dasselbe ist, nicht die zur  
 zureichende Menge Zink ein-

aus den durch längeren Ge-  
 sen Silberflüssigkeiten das

Wiederher-  
 stellung von  
 Silberflüssig-  
 keit.

dass es von neuem wieder  
 rücker (1) die Silberflüssig-  
 keit frisch gefälltes und völ-  
 lig zu und erhält sie damit  
 rein werden alle Verunreini-

Eisen, Kupfer vollständig  
 durch Filtration, Eindampfen  
 Silbersalz erhält. Der abge-  
 rührte immer mehr oder weniger  
 reinen Zustande aufbewahrt,  
 auf gleiche Weise benutzt  
 abgegeben hat.

Silber durch kochende Kali-  
 die graue Farbe, die es da-  
 durch erleidet. Auch  
 es ist ähnlich gefärbt. Durch  
 Kalihydrat findet nur eine  
 statt, sowie auch die Ab-  
 Silber durch Zink und Salz-  
 beim Chlorsilber vor sich  
 Chlorsilber mit Jodpulver  
 längerem Stehen das über-

Jodsilber.



es Jod durch Auflösen in A  
 er theilweis in Jodsilber  
 ht mehr vollständig in A  
 Erhitzen wird das Jodsilber  
 l entweicht. In geschloss  
 r in der Weisagluhhitze fit  
 Gore (1) theilt weitere (2)  
 it. Eine wässrige Lösung  
 inleiten von Chlor stark  
 ff:



ckenes Chlorwasserstoffgas  
 er vollständig; bei 60° F.  
 auf ein. Eine gesättigte  
 vers wird durch Salzsäure  
 ird das trockene Salz in  
 wenig angegriffen, eben so  
 auf 200° F. Bei Rothglü  
 Zersetzung ein, indem ei  
 während ein anderer unte  
 . Verbindung von Fluorpl  
 gel corrodirte. In Kohlen  
 nperatur vollständige Ueb  
 hrend sich das freiwerdend  
 t. Die Wirkung des Bro  
 von Fluorsilber ist der d  
 sserstoffsäure oder Bromwa  
 bläge. Durch Einwirkung  
 er entstehen Jodfluor (3),  
 fäls herrührend ein Doppe

hem. News 24, 28 u. 291; Ph  
 . [2] 15, 157; Lond. R. Soc.  
 f. 1870, 675. — (3) Siehe dies

Fluorplatin. In einem Strome trockenen Leuchtgases <sup>Fluorsilber.</sup> erhitzt, wird das Fluorsilber gänzlich zu metallischem Silber reducirt, indem sich zugleich Fluorwasserstoff und Tetrafluorkohlenstoff bilden. Auch durch Cyangas oder Cyanwasserstoff tritt Reduction ein. Es soll sich dabei entweder Fluorcyan oder Stickstoff und Tetrafluorkohlenstoff bilden. Durch Dampf von Anderthalb-Chlorkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff wird das Fluorsilber in Chlorsilber verwandelt. Bor wirkt bei niedriger Temperatur nicht darauf ein, wasserfreie Borsäure wird unter Entwicklung reichlicher weißer Dämpfe heftig angegriffen, Durch Erhitzen mit Schwefel bildet sich Schwefelsilber und Fluorschwefel (1). Schweflige Säure ist bei anfangender Rothglühhitze wirkungslos, dampfförmiger Chlorschwefel bildet Chlorsilber, Schwefelsilber und Fluorschwefel. Dampfförmiger Schwefelkohlenstoff wirkt nach der Gleichung :

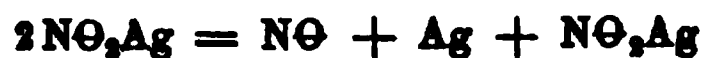


Tetrafluorkohlenstoff soll sich auch durch Eintragen von Fluorsilber in Schwefelkohlenstoff, welcher Brom oder Jod gelöst enthält, bilden.

Ed. Divers (2) fand, daß salpetrigsaures Silber durch <sup>Salpetrigs. Silber.</sup> Erhitzen im offenen Tiegel oder Uhrglas nach der Gleichung :



zersetzt wurde, während bei gut bedecktem Tiegel die Zersetzung der Gleichung :



entsprach. Wurde endlich das Salz längere Zeit in einer feuchten Atmosphäre oder im Wasserdampf auf 98 bis 140° erhitzt, so zerfiel es fast vollständig nach der Gleichung :



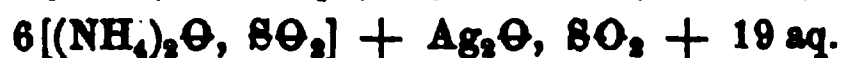
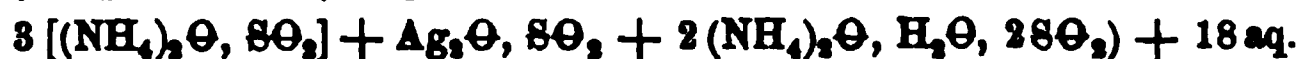
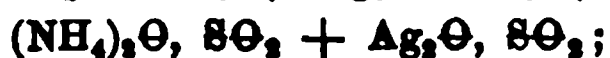
(1) Siehe diesen Bericht S. 218. — (2) Chem. Soc. J. [6] 9, 85; Zeitschr. Chem. 1871, 254; Bull. soc. chim. [3] 15, 178.

Bildung von  
Schwefel-  
silber.

J. N. Braunschweiger (1) beobachtete in mehreren Fällen, daß Silber durch mit Ultramarin gefärbtes Papier gebräunt resp. geschwärzt wurde, indem sich durch den Schwefelnatrium- (oder Schwefelaluminium-) Gehalt Schwefelsilber bildete.

Doppelsulfite  
des Silbers.

N. Svensson (2) hat folgende Doppelsulfite des Silbers mit Natron und Ammoniak dargestellt :



Gold.  
Amalgama-  
tion des  
Goldes.

Nach W. Skey (3) läßt sich Gold, welches einige Zeit der Wirkung des Schwefelwasserstoffgases oder alkalischer Sulfide ausgesetzt, oder auch mit Wasser, in welchem Schwefel vertheilt, gekocht ist, nicht mehr amalgamiren. Durch Behandeln solchen Goldes mit Cyankalium, Salpetersäure, Chromsäure, Chlorcalcium oder durch Erhitzen wird es aber wieder fähig, Quecksilber aufzunehmen.

Reduction des  
Goldes.

Daintree hatte zuerst gefunden, daß wenn man Gold in eine Goldchloridlösung bringt und diese durch organische Substanzen reducirt, alles ausgeschiedene Gold auf das eingelegte Gold niedergeschlagen wird. C. Wilkinson hatte dann festgestellt, daß auch auf den Schwefelverbindungen von Kupfer, Eisen, Arsen, Blei, Zink, Molybdän und auf Wolfram sich das Gold niederschlägt, was durch eine kritische Untersuchung von C. Newberry bestätigt wurde. Nach W. Skey (4) rührt diese Erscheinung daher, daß sich alle oben genannten Schwefelverbindungen in einer reinen Goldlösung mit einer dünnen Goldhaut überziehen und dann wie eingelegtes Gold wirken. Diese Reduction tritt nach Ihm auch durch die Sulfide von Zinn, Quecksilber, Wismuth, Platin und Gold ein. Statt einer

(1) Bayerisches Industrie- und Gewerbeblatt 1871, 159 durch Dingl. pol. J. 301, 177. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 713 (Corr.). — (3) Chem. News 33, 277. — (4) Chem. News 33, 232.

Goldchloridlösung kann man sich auch einer solchen von Goldoxyd in Kali, doppelt-kohlensaurem Natron oder in einer alkalischen Silicatlösung bedienen. Eine Lösung des Oxyds in Ammoniak wird erst bei 200° F. reducirt. Eine Lösung von Schwefelgold bleibt unter allen Umständen unangegriffen. — Auch Silber wird in salpetersaurer und essigsaurer Lösung durch Zinksulfid, Kupfersulfid, Kupfersulfür und Eisensulfür reducirt. Eine ammoniakalische Lösung wird dagegen nicht verändert. Platinchloridlösung wird durch Bleisulfid und Graukupfererz sehr langsam, etwas schneller durch Schwefelkies reducirt. — Beim Wolfram beruht der Goldüberzug darauf, daß derselbe immer Eisenoxydulsalz enthält.

Gerdy hatte früher angegeben, daß Jod aus der Lösung des Kaliumgoldcyanürs Cyangold ausfällt unter Bildung von Jodkalium und Freimachung von Cyan. Nach C. W. Blomstrand (1) ist diese Angabe nicht richtig, sondern das Jod tritt mit Kaliumgoldcyanür zu der Verbindung  $\text{KCy}_2\text{AuJ}_2$  zusammen. Auch ohne Erwärmung der Lösung tritt die Vereinigung fast augenblicklich ein. Das Jod nimmt eine röthliche Farbe an, die Flüssigkeit wird immer dunkler braun gefärbt und setzt endlich bei stärkerer Sättigung einen Brei von dunkelbraun-violetten, fast haarfeinen langen glänzenden Krystallnadeln ab, die als schwerer löslich in kaltem Wasser durch Auflösung in der Wärme leicht umkrystallisirt werden. Chlor und Brom, welche aus dem Kaliumcyanürsalz Goldcyanür ausscheiden, führen das Jodgoldcyankalium leicht in die entsprechende Chlor- oder Bromverbindung über. Das Bromsalz  $\text{KCy}_2\text{AuBr}_2$  bildet gelbe, das Chlorsalz fast farblose, dickere Krystallnadeln. Beide sind sowohl im Wasser wie im Alkohol sehr leicht löslich. Das Jodbaryumsalz, das sich auch direct herstellen läßt, bildet ziemlich schwerlösliche, dunkelbraune, glänzende Krystallschuppen.

Jod gegen  
Kaliumgold-  
cyanür.

(1) J. pr. Chem. [2] 3, 218.

E. J. Chapman (1) bemerkt zu der im vorigen Jahresberichte mitgetheilten Angabe von W. Skey (2), daß sich Platin in feinen Spitzen in der Löthrohrflamme schmelzen lasse, daß dies eine längst bekannte Thatsache sei und verweist dabei auf Platner's Probirkunst S. 16, Lenz, Löthrohrschule und Bruno-Kerl, Leitfaden.

Nach C. W. Blomstrand (3) hat das Kaliumplatin-cyanür die Fähigkeit, sich direct mit zwei Atomen Jod verbinden zu können, indem daraus die Verbindung  $J_2PtCy_4K_2$  entsteht. Dieselbe bildet große, scheinbar quadratische, aber wahrscheinlich rhombische dunkelbraune Krystalltafeln, die sich übrigens unverändert erhalten, aber beim wiederholten Eindampfen der Lösung endlich unter Verlust von Jod zum ursprünglichen Salz wieder hergestellt werden. Behandelt man die Lösung dieses neuen Salzes mit Chlor oder Brom, so wird das Jod ausgeschieden und es entstehen die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen in völlig reinem Zustande. Das Chlorsalz  $Cl_2PtCy_4K_2$  entspricht völlig der Beschreibung von Knop und Schnedermann; das Bromsalz bildet auch große tafelförmige Krystalle, aber von rein gelber Farbe. Das entsprechende Baryumsalz konnte auch durch directe Addition von Brom und Baryumplatin-cyanür, das Chlorplatin-cyansinksalz aus Zinkplatin-cyanür und Chlor erhalten werden. Dies Salz krystallisirt in Würfeln, gleich dem entsprechenden Bromsalz, welches sich durch die schön hochgelbe oder fast gelbrothe Färbung auszeichnet. Die Salze der Chlorplatin-cyanwasserstoffsäure sind überhaupt farblos oder hellgelb, diejenigen der bromhaltigen Säure dunkler gelb bis gelbroth. Die Kali- und Barytsalze sind leicht löslich in Wasser und Alkohol. Alle Salze besitzen einen mehr oder minder starken Glanz, entbehren aber ganz und

(1) Chem. News 33, 33. — (2) Jahresber. f. 1870, 380. — (3) J. pr. Chem. [2] 3, 207.

, wodurch sich die reinen  
 — Die freien Säuren lassen  
 1 Barytsalzes mit Schwefel-  
 bromplatinsäure ist äußerst  
 nur aus stark concentrirter  
 ehn. Sie ist stark sauer und  
 allisches Zink. — Versuche,  
 uerstoff zu ersetzen, führten  
 1 Kochen des Chlorbayrum-  
 Silbersalz entstand das be-  
 einlich unter gleichzeitiger

*platinosydkali* nimmt leicht Additions-  
produkte von  
salpetrige.  
Platinosydu-  
kali,  
 auf, während nur ein ver-  
 wirkliche Zersetzung erleidet.

$PtCl_2$  und das entsprechende  
 er löslich und krystallisiren  
 iger Lösung in deutlich aus-  
 as Bromsalz mit hochgelber,  
 arbe. Aus den von Lang  
*Platinosydammonik* wurde

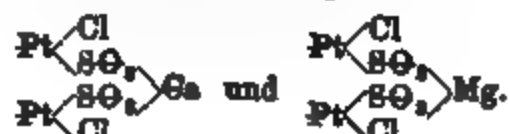


eine Untersuchungen (2) über Schweflige  
Säure gegen  
Platinchlorid.  
 iger Säure auf Platinchlorid  
 zunächst einige Salze der  
*chlorplatinschwefligen Säure*  
 ten durch Neutralisation der  
 eine glänzende orangefarbige

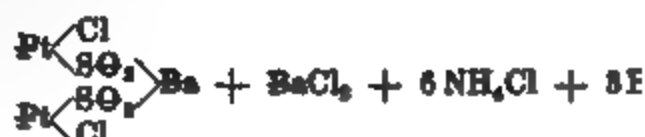


Schweflige  
Säure gegen  
Platinchlorid.

zusammengesetzt sind. Das *Calcium*- und eben so dargestellt, sind ungemein zerfließlich nicht in ausgebildeten Krystallen, sondern nur Nadeln gebildete filzige Masse erhalten werden. Namentlich das Magnesiumsalz besitzt präc glanz. Die Analyse ergab die Formeln (einem etwaigen Gehalt an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ )



Bei Neutralisation der Säure mit Aetzbary Baryumsulfit und dann bildeten sich schön farbte kleine Krystallblättchen von der Zus.



Um im Platinchlortür beide Chlorator Gruppe  $\text{HSO}_3$  zu ersetzen, ließ Birnbaum niumsulfid auf Ammoniumplatinchlortür und schweflige Säure einwirken. Auf die erstere Er schöne farblose Prismen, aus welchen d sation mit Kaliumcarbonat ein Salz von d setzung  $\text{Pt} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{KSO}_3 \end{array} + \frac{\text{NH}_4}{\text{K}} \text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  er wahrscheinlich hatte daher die ursprüngliche bindung die Formel  $\text{Pt} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HSO}_3 \end{array} + \frac{\text{NH}_4}{\text{H}} \text{SO}_3 +$  auch durch eine Platinbestimmung bestätigt in Seiner früheren Abhandlung (1) erwähnte  $+ 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$  konnte Birnbaum nicht halten; Er vermuthet, daß Er ein anderes ganz reinem Zustande der Analyse unter Durch Einwirkung von saurem Ammonium

(1) Jahresber. f. 1869, 296.

erhielt Er nämlich farblose Prismen Schweflige  
Säure gegen  
Platinchlorid.  
 $\text{PtSO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ , deren procentische  
 a früher beschriebenen Salzen sehr  
 man in die mit Ammoniumsulfat ver-  
 g des Ammoniumplatinchlorids anhal-  
 und neutralisirt mit Natriumcarbonat,  
 von A. Litton (1) und G. Schne-  
 ne schwer lösliche Verbindung  $\text{PtSO}_3$

nach Birnbaum als  $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NaSO}_3 \\ \text{NaS}(\text{O})_2 \end{smallmatrix} +$   
 ist. Birnbaum schließt die Ab-  
 orten: Die schweflige Säure ist im  
 ihren Verbindungen mit Platin aus-  
 t geben alle oben beschriebenen Salze  
 lzsäure abgeraucht rothe Lösungen  
 diesen Verbindungen liegt somit ein  
 von Massenwirkung vor; je nach dem  
 säure oder schweflige Säure an das  
 ten Verhältnissen können aber auch  
 ngen eingehen.

rat die Platinbasen zum Gegenstande Platinbasen.  
 Untersuchung gemacht. Er schreibt  
 n atomistisch nach der von C. W.  
 schlagenen Auffassungs- und Bezeich-  
 iebt Er folgende Uebersicht über die  
 :

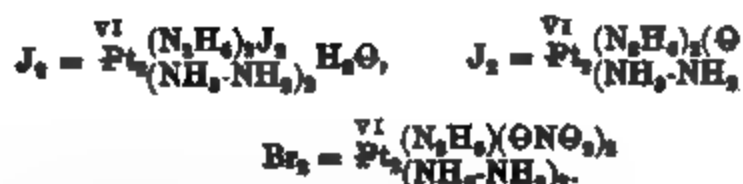
n. 42, 518. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber.  
 - (8) In der citirten Abhandlung sind diese

J  
 a. a. J  
 vi a. NH<sub>2</sub>  
 $\text{Pt}_{22} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  u. s. w.,  
 a. a. J  
 J

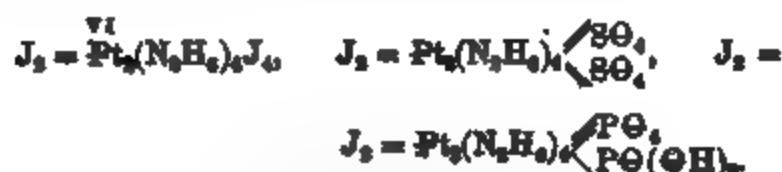
itet. Der Raumersparniß halber ist obige



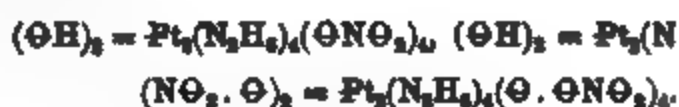
Platinbasen.



Diese Verbindungen entstehen aus den Derivaten der Gros'schen Basis. Sie gesättigte Verbindungen mit Salpetersäure, Jodfelsäure, phosphors. Natron und Ammonium



Beim Behandeln des Jodonitrats mit Silberman das basische Nitrat und daraus durchsetzung mit HCl, Natriumphosphat u. s. w. oder Hydratesalze; mit concentrirter Sal gesättigte Nitrat :



Salpetersäure wirkt zersetzend auf das 4-atomige Jodid (mit  $2\text{NH}_2\text{H}_2\text{O}$ ) und spaltet in zwei Moleküle Jodonitritonitrat. Es Salzsäure das Jodtetranitrat und giebt die Gros' Basis :



Cleve hat ferner die beiden Isomeren  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ , nämlich das Chlorid der zweiten erhalten durch Erhitzen desjenigen der ersten Peyrone'sche Chlorid, erhalten durch Erhitzen Ammoniak auf Platinchlorür gelöst in Salzwasser untersucht und die wesentlichen Verschiedenheiten das Studium der Derivate derselben bewiesen eine Zusammenstellung des Verhaltens der Gros'schen Basen mit dem des von Cleve Platinoxydulammoniaks :

## Reiset's 2. Basis.

**Jodid** : durch Kochen des Jodids der ersten Base : gelbes Pulver; giebt mit Jod das Jodid  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{J}_4$ .

**Nitrat** : aus dem Jodid mit Silbersalz, lichtgelbe, in der Wärme leicht lösliche Krusten.

**Nitrit** : gelbe Quadratoctaëder.

**Sulfat** : leicht lösliche gelbweiße Salzmasse.

**Oxalat** : aus dem Nitrate mit Oxalsäure, neutrales Salz, feine farblose Nadeln.

## Platinoxydummoniak.

Platinbasen.

Aus dem Nitrat mit KJ; lichtgelbe Nadeln; giebt mit Jod  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{J}_6$ .

Aus dem Chlorid mit Silbersalz, schmutzig weißes Pulver.

Aus dem Nitrate mit Untersalpetersäure; lange weißliche Nadeln.

Schmutzig-gelbe Krusten, einmal krystallisirt; schwer löslich.

In derselbe Weise dargestellt, saures Salz.

Aus den Platinoxydummoniakverbindungen erhält man bei Einwirkung von Chlor Platinoxydummoniakverbindungen, die den von Gerhard aus der zweiten Basis Reiset's erhaltenen Platinamminverbindungen isomer sind :

## Platinammin :

**Chlorid** : gelbe Quadratoctaëder.

**Bromid** : rothgelbe quadratische Tafeln.

**Jodid** : rufschwarzes Pulver.

**Nitrat** : basisches, aus Chlorid und Silbersalz  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{O}_4 \cdot 2\text{NHO}_3$ ; neutrales, aus jenem mit Salpetersäure.  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{O}_4 \cdot 4\text{NHO}_3$ , beide von Gerhardt dargestellt.

## Platinoxydummoniak :

Rhombische Tafeln.

Orangerothe 6-seitige rhombische Tafeln.

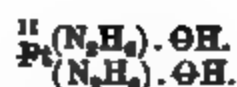
Superjodid : braunschwarze 6-seitige Tafeln.

Das Chlorid mit Silbersalz giebt bernsteingelbe Klumpen von basischen Salzen; mit Salpetersäure konnte daraus kein neutrales Salz erhalten werden.

Um diese Isomerieen zu erklären nimmt Cleve an, die Derivate des Peyrone'schen Chlorids enthielten als basischen Bestandtheil  $\text{Pt-NH}_3\text{-NH}_3$ , während der Base Reiset's die Formel  $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{smallmatrix}$  zukomme. Daraus ergeben sich die Formeln :



Platinoxydiammoniak.



1. Base Reiset's.



Platinoxysalz.



Gros' Basis.



ng von Aethylamin und Anilin auf die  
s. Cl und  $\text{Pt}^{\text{IV}} \frac{\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}}{\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}}$  erhielt Cleve die

igartig, leicht



or für ein grünes

schwer löslich, gut krystalli-  
sirend; giebt mit Platinchlorür  
ebenfalls ein grünes Doppel-  
salz.

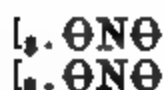


ium

rbindung.



Verbindungen konnten noch mehrere  
das Nitrat und Sulfat, erhalten werden.  
ve noch die *Nitrite* und *Sulfite* dieser  
lirt. Das Nitrit des Platosammins  
st unter Aufnahme von Brom das

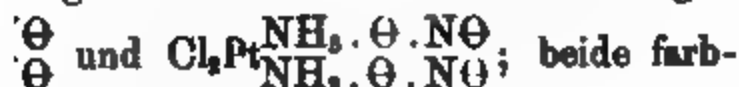


als schwer lösliche citronen-

petersäure erzeugt das entsprechende

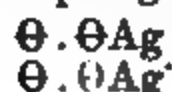
t lösliche, ziemlich große, farblose Kry-

e giebt dieß Nitrat die Verbindungen



gelbe rhombische Tafeln. Letzteres

salpetrigsaurem Silber die Verbindung



Durch schweflige Säure ent-

das neutrale Sulfit  $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \cdot \Theta \\ \text{NH}_3 \cdot \Theta \end{smallmatrix} \text{SO}_2$ . — Platinbasen.

ammin (nach Blomstrand's Beobachtung)

gibt mit Brom und Chlor die

dargestellten Additionsproducte.

vom Platodiammin Salze nach

$(\text{SO}_2)_2 \cdot \Theta_2 \cdot \text{R}_2$ , vom Platosemidiammin

nach der Formel  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \cdot \Theta_2$ .

Das Chlorid  $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \text{NH}_3 \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$  mit

gibt ein weißes Hydrat, das

färbt und mit Salpetersäure und

in unlöslichen Salzen verbindet.

Es nicht umkrystallisirt werden

Zusammensetzung nicht völlig sicher

jedoch folgende Formeln für

$\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{smallmatrix}$  und  $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \\ \Theta_2 \cdot \text{SO}_2 \end{smallmatrix}$ . Das

nach Salzsäure wurde aus dem

$\text{NH}_3)_2$ . Dieses Chlorid gab mit

nach gehörigem Auswaschen mit

weißes Pulver, entsprechend der

C. W. Blomstrand nimmt

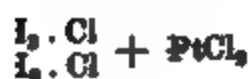
diesen Verbindungen zwei Atome

an, so daß sie zusammengesetzt



besteht aus  $\text{Pt}-\text{Pt}$  und  $\text{Pt}=\text{Pt}$ .

$\text{H}_2\text{Cl}$  und  $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$  polymer



ie'a

n |

z g

ase

as f

$\frac{N_1}{N_2}$

chu

unre

er

as F

'afel

, gu

$\sqrt{H}$

$\sqrt{H_2}$

lpul

eka

$Pt_1^1$

$\frac{n}{Pt_2}$

and

obel

lato

itzte

s v

w.

bs(

eset

ch

en Verbindungen des Iridiums be- Hexatomige  
Iridiumver-  
bindungen.  
den sogenannten salpetrigs. Kobalt-  
keit zeigen :

eide gut krystallisirt, blaßgrünlich-gelb und  
lemlich leicht löslich in Wasser.

weißes, gebrannter Magnesia ähnliches, wenig  
lösliches Pulver.

liche krystallinische Verbindungen.

ches unlösliches Pulver, wird beim Erhitzen  
wim Erkalten wieder hell.

re; blaß-gelbe leicht lösliche Nadeln.

(4) schon von Lang beschrieben, weißes un-  
auflösliches Pulver.

gen zeichnen sich durch eine große  
ahrscheinlich existiren noch Salze, in  
sich in verschiedenen Verhältnissen

(1) hat einige Iridiumäthylenverbin- Iridiumäthy-  
lenverbin-  
dungen.  
Concentrirtes Iridiumchlorid reagirt  
und nach Zusatz von Chlorkalium  
scheiden sich  $\text{IrCl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{KCl})_2$  und  
mit 2 oder 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in braunrothen

. 336; Chem. News 34, 260; Deutsch. ch.  
)

—————  
→→→→→←←←←←



yanverbindungen.

der charakteri  
en, deren Me  
uch durch Ei  
120° erhitze  
stilliren mit W  
oben wurden  
krystallisiren.

*Einwirkung d*  
*dene Kohlenst*  
durch das in  
rosoverbindung  
elche durch C  
der Mehrzahl  
gewöhnlicher T  
H<sub>4</sub> und C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>(  
lorte Producte  
eratur nicht an  
urde eine schv  
n Zersetzbarke  
e enthielt Chlo  
a mit Zink

---

Anzahl von K  
Cyan zu löse  
htung geprüf  
gelöst : Camph  
r Phosphor, B  
kohlenstoffe C  
ff. Wasser wi

1, 289 (Corr.); i  
lews 24, 808.



Cyan gegen  
alkoholische  
Salzsäure.

J. Volhard (1) hat das *Verhalten* *alkoholische Salzsäure* untersucht. Da Glutz (2) beim Einleiten von Cyan in Oxamid gebildet wird, so war zu Erwartung von alkoholischer Salzsäure stehen würde. Leitet man Cyangas in der zuvor mit Salzsäuregas gesättigt sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung aus, dem nur dann, wenn der Alkohol mit Salzsäure gesättigt war, Oxamid aus der Krystallmasse mit absolutem Alkohol Flüssigkeit enthält keine Oxalsäure und Äther, aber Oxalsäure-Äthyläther und nach der Gleichung :

$$(CN)_2 + 4 C_2H_5O + 4 HCl = C_2(C_2H_5)_2O_4 +$$

entstanden; daneben wird etwas Ammoniak gebildet.

Ferridcyan-  
kalium.

Zur Darstellung von *Ferridcyan* W. T. Wenzell (3), eine Lösung von Dichromat und 5.72 Th. Ferrocyankalium mit 3 Th. Salzsäure vom spec. Gew. 1.20 zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers als noch durch Eisenchlorid Ferridcyan wird, und die vom Chromoxyd abfiltrirt und zur Krystallisation zu bringen.

Herm. Vogel (4) beobachtete, dass *kalium* in wässriger Lösung durch direktes Sonnenlichtes in Ferrocyankalium über 10procentiger Ferridcyankaliumlösung

(1) Ann. Chem. Pharm. 150, 116; im Ausz. 290; Zeitschr. Chem. 1871, 279; Bull. soc. chim. Soc. J. [2] 9, 388. — (2) Jahresber. f. 1868, Trans. [3] 1, 927. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. J. 1869, 328; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] 1 1871, 114, 221; Chem. Soc. J. [2] 9, 303.

Papier gab, unter einem Negativ einwirkung nur schwache Spuren nach Einwirkung einer Lösung von Ferrocydsalzes mit kräftig blauer Farbe hervortrat. Belichtet man sehr lange unter einem Negativ, so zeigt sich ein schwach blaues Bild auf, das man in Wasser leicht fixiren läßt. Lösungen von Ferridocyankalium im Lampenlicht abzdampfen und in Wasser verwandeln. — Hieran anknüpfend, auf die 1862 von Ihm (2) mitgetheilten Erfahrungen von Kirmayer hin. — Dem Vogel (3) selbst, daß die Ferridocyankaliums schon von Karmarsch constatirt wurde.

hat einige Cyanverbindungen des Berylliums. — *Cyanberyllium* scheint höchstens aus Beryllium bestehen zu können. Die Berylliumoxyd- und durch Zersetzung von Berylliumchlorid. Beryllium entsteht eine nur in verdünnter Lösung. *Ferrocyanberyllium* grüne Masse durch Zersetzung mit schwefels. Beryllium erhalten. Dem vorigen Salze mit Chlor ergrüne Masse oder verzweigte Krystalle. *Schwefelcyanberyllium* n; beim Verdunsten der Lösung scheidet sich Schwefelcyan ab und entsteht Darstellung von *Nitroprussidberylliumplatinocyanür*  $\text{BePt}(\text{CN})_4$  wurde

Cyanverbindungen des Berylliums.

1871, 164; Chem. Centr. 1871, 198. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 164 87. — (5) Zeitschr. Chem. 1871, 276; L. Soc. J. [3] 9, 1018.

mplatincyantür mittelst schwefels. Beryllium dar-  
d durch Lösen in einem Gemenge von Alkohol  
r gereinigt. Bei langsamem Verdampfen bildet  
nte Krystalle, bei raschem mikroskopische, ein-  
n Zellen ähnliche Körper. Unterhalb  $30^{\circ}$  ist das  
erhaltig und goldgelb, bei  $30^{\circ}$  wird es orange und  
Temperatur zeigt es rothe und grüne Farben.  
*Magnesiumplatincyantür*  $\text{BeMg}_2\text{Pt}_2(\text{CN})_{12} + 16\text{H}_2\text{O}$   
t aus einem Gemenge von Magnesiumplatin-  
nd Berylliumplatincyantür in farblosen Kry-  
gleich entstehen jedoch rothgrüne dichroitische,  
e und rothe, Beryllium und Magnesium enthal-  
polverbindungen, welche dem Magnesiumplatin-  
r ähnlich sind. Alle diese Salze krystallisiren  
rmig gruppirten Nadeln. *Beryllium-Baryum-*  
*tr* konnte nicht erhalten werden.

Carstanjen und A. Schertel (1), sowie W.  
(2) haben versucht, *Kohlenoxydcyantür*  $\text{CO}(\text{CN})_2$   
1. Nach Carstanjen und Schertel entsteht  
zen von Cyanquecksilber in einem Strome von  
1 und Durchleiten des Gaagemenges durch ab-  
f-Röhren kein Kohlenoxydcyantür und lässt sich  
d auch im directen Sonnenlicht nicht mit Cyan  
Cyansilber und Chlorkohlenoxyd wirken nach  
folgender Weise auf einander ein :



row (3) beobachtete, dass bei *Einwirkung von*  
*algam* auf eine Lösung von *Kaliumcyanat*, wo-  
zeit zu Zeit mit Salzsäure neutralisirt wurde,  
 $\text{COH.NH}_2$  entsteht und schliesst hieraus, dass  
säure wahrscheinlich die Formel  $\text{CO.NH}$  zu-

Chem. [2] 4, 49; im Ausg. Chem. Centr. 1871, 548;  
[2] 9, 900. — (2) J. pr. Chem. [2] 4, 362; im Ausg.  
1871, 826. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 409 (Corr.).

A. B a n n o w (1) erhielt durch Einwirkung von Kalium-<sup>Isomeres Kaliumcyanat.</sup>hydrat auf Paracyan ein Salz von der Zusammensetzung des Kaliumcyanates, das sich aber von dem auf gewöhnliche Weise dargestellten Cyanat wesentlich dadurch unterscheidet, daß es aus Alkohol in langen dünnen Nadeln krystallisirt. In fast allen Reactionen dagegen, sowie in der leichten Zersetzbarkeit stimmt es mit dem bekannten Cyanat überein, nur liefert eine mit Alkali längere Zeit behandelte Lösung des Salzes nach dem Neutralisiren mit Silbernitrat einen weißen lichtbeständigen Niederschlag  $G_2N_3Ag$ , der als die Silberverbindung der vielleicht nach der Gleichung :



entstandenen Substanz  $\begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{smallmatrix} \text{NH}$  aufgefaßt werden kann.

Das neue Salz entsteht neben gewöhnlichem Cyanat beim Schmelzen von Paracyan mit Cyankalium unter Luftzutritt. Es scheint sich vorzugsweise bei Processen zu bilden, welche bei niedriger Temperatur Kaliumcyanat liefern können, und erhält man es daher beim Einleiten von Chlorcyan in starke wässerige Kalilauge. Der aus dem Silber-salz mit Jodäthyl dargestellte Aether ließ sich in der Kälte nicht vom Jodsilber trennen und ging beim Erhitzen in gewöhnlichen Cyansäure-Aethyläther über. Während bei den Kaliumsalzen eine Umwandlung durch Wärme nicht stattfindet, verwandelt sich nach Versuchen von M e l m s Kaliumcyanat beim Erhitzen mit Jodcyan in das neue Salz, zu welcher Umlagerung nach B a n n o w schon eine kleine Menge von Jodcyan genügt.

A. W. H o f m a n n (2) hat den aus Phenylcyanat bei <sup>Isodicyan-  
säureäther  
(Phenyldi-  
cyanat).</sup>Berührung mit Triäthylphosphin entstehenden Körper (3)

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 253; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 460; Chem. Centr. 1871, 339; Bull. soc. chim. [2] 15, 194; Chem. Soc. J. [2] 9, 391. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 246; Berl. Acad. Ber. 1871, 133; Zeitschr. Chem. 1871, 457; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 339; Bull. soc. chim. [2] 15, 195; Chem. Soc. J. [2] 9, 392. — (3) Jahresber. f. 1870, 405.

188-  
189-  
190-  
191-  
192-  
193-  
194-  
195-  
196-  
197-  
198-  
199-  
200-  
201-  
202-  
203-  
204-  
205-  
206-  
207-  
208-  
209-  
210-  
211-  
212-  
213-  
214-  
215-  
216-  
217-  
218-  
219-  
220-  
221-  
222-  
223-  
224-  
225-  
226-  
227-  
228-  
229-  
230-  
231-  
232-  
233-  
234-  
235-  
236-  
237-  
238-  
239-  
240-  
241-  
242-  
243-  
244-  
245-  
246-  
247-  
248-  
249-  
250-  
251-  
252-  
253-  
254-  
255-  
256-  
257-  
258-  
259-  
260-  
261-  
262-  
263-  
264-  
265-  
266-  
267-  
268-  
269-  
270-  
271-  
272-  
273-  
274-  
275-  
276-  
277-  
278-  
279-  
280-  
281-  
282-  
283-  
284-  
285-  
286-  
287-  
288-  
289-  
290-  
291-  
292-  
293-  
294-  
295-  
296-  
297-  
298-  
299-  
300-  
301-  
302-  
303-  
304-  
305-  
306-  
307-  
308-  
309-  
310-  
311-  
312-  
313-  
314-  
315-  
316-  
317-  
318-  
319-  
320-  
321-  
322-  
323-  
324-  
325-  
326-  
327-  
328-  
329-  
330-  
331-  
332-  
333-  
334-  
335-  
336-  
337-  
338-  
339-  
340-  
341-  
342-  
343-  
344-  
345-  
346-  
347-  
348-  
349-  
350-  
351-  
352-  
353-  
354-  
355-  
356-  
357-  
358-  
359-  
360-  
361-  
362-  
363-  
364-  
365-  
366-  
367-  
368-  
369-  
370-  
371-  
372-  
373-  
374-  
375-  
376-  
377-  
378-  
379-  
380-  
381-  
382-  
383-  
384-  
385-  
386-  
387-  
388-  
389-  
390-  
391-  
392-  
393-  
394-  
395-  
396-  
397-  
398-  
399-  
400-  
401-  
402-  
403-  
404-  
405-  
406-  
407-  
408-  
409-  
410-  
411-  
412-  
413-  
414-  
415-  
416-  
417-  
418-  
419-  
420-  
421-  
422-  
423-  
424-  
425-  
426-  
427-  
428-  
429-  
430-  
431-  
432-  
433-  
434-  
435-  
436-  
437-  
438-  
439-  
440-  
441-  
442-  
443-  
444-  
445-  
446-  
447-  
448-  
449-  
450-  
451-  
452-  
453-  
454-  
455-  
456-  
457-  
458-  
459-  
460-  
461-  
462-  
463-  
464-  
465-  
466-  
467-  
468-  
469-  
470-  
471-  
472-  
473-  
474-  
475-  
476-  
477-  
478-  
479-  
480-  
481-  
482-  
483-  
484-  
485-  
486-  
487-  
488-  
489-  
490-  
491-  
492-  
493-  
494-  
495-  
496-  
497-  
498-  
499-  
500-  
501-  
502-  
503-  
504-  
505-  
506-  
507-  
508-  
509-  
510-  
511-  
512-  
513-  
514-  
515-  
516-  
517-  
518-  
519-  
520-  
521-  
522-  
523-  
524-  
525-  
526-  
527-  
528-  
529-  
530-  
531-  
532-  
533-  
534-  
535-  
536-  
537-  
538-  
539-  
540-  
541-  
542-  
543-  
544-  
545-  
546-  
547-  
548-  
549-  
550-  
551-  
552-  
553-  
554-  
555-  
556-  
557-  
558-  
559-  
560-  
561-  
562-  
563-  
564-  
565-  
566-  
567-  
568-  
569-  
570-  
571-  
572-  
573-  
574-  
575-  
576-  
577-  
578-  
579-  
580-  
581-  
582-  
583-  
584-  
585-  
586-  
587-  
588-  
589-  
590-  
591-  
592-  
593-  
594-  
595-  
596-  
597-  
598-  
599-  
600-  
601-  
602-  
603-  
604-  
605-  
606-  
607-  
608-  
609-  
610-  
611-  
612-  
613-  
614-  
615-  
616-  
617-  
618-  
619-  
620-  
621-  
622-  
623-  
624-  
625-  
626-  
627-  
628-  
629-  
630-  
631-  
632-  
633-  
634-  
635-  
636-  
637-  
638-  
639-  
640-  
641-  
642-  
643-  
644-  
645-  
646-  
647-  
648-  
649-  
650-  
651-  
652-  
653-  
654-  
655-  
656-  
657-  
658-  
659-  
660-  
661-  
662-  
663-  
664-  
665-  
666-  
667-  
668-  
669-  
670-  
671-  
672-  
673-  
674-  
675-  
676-  
677-  
678-  
679-  
680-  
681-  
682-  
683-  
684-  
685-  
686-  
687-  
688-  
689-  
690-  
691-  
692-  
693-  
694-  
695-  
696-  
697-  
698-  
699-  
700-  
701-  
702-  
703-  
704-  
705-  
706-  
707-  
708-  
709-  
710-  
711-  
712-  
713-  
714-  
715-  
716-  
717-  
718-  
719-  
720-  
721-  
722-  
723-  
724-  
725-  
726-  
727-  
728-  
729-  
730-  
731-  
732-  
733-  
734-  
735-  
736-  
737-  
738-  
739-  
740-  
741-  
742-  
743-  
744-  
745-  
746-  
747-  
748-  
749-  
750-  
751-  
752-  
753-  
754-  
755-  
756-  
757-  
758-  
759-  
760-  
761-  
762-  
763-  
764-  
765-  
766-  
767-  
768-  
769-  
770-  
771-  
772-  
773-  
774-  
775-  
776-  
777-  
778-  
779-  
780-  
781-  
782-  
783-  
784-  
785-  
786-  
787-  
788-  
789-  
790-  
791-  
792-  
793-  
794-  
795-  
796-  
797-  
798-  
799-  
800-  
801-  
802-  
803-  
804-  
805-  
806-  
807-  
808-  
809-  
810-  
811-  
812-  
813-  
814-  
815-  
816-  
817-  
818-  
819-  
820-  
821-  
822-  
823-  
824-  
825-  
826-  
827-  
828-  
829-  
830-  
831-  
832-  
833-  
834-  
835-  
836-  
837-  
838-  
839-  
840-  
841-  
842-  
843-  
844-  
845-  
846-  
847-  
848-  
849-  
850-  
851-  
852-  
853-  
854-  
855-  
856-  
857-  
858-  
859-  
860-  
861-  
862-  
863-  
864-  
865-  
866-  
867-  
868-  
869-  
870-  
871-  
872-  
873-  
874-  
875-  
876-  
877-  
878-  
879-  
880-  
881-  
882-  
883-  
884-  
885-  
886-  
887-  
888-  
889-  
890-  
891-  
892-  
893-  
894-  
895-  
896-  
897-  
898-  
899-  
900-  
901-  
902-  
903-  
904-  
905-  
906-  
907-  
908-  
909-  
910-  
911-  
912-  
913-  
914-  
915-  
916-  
917-  
918-  
919-  
920-  
921-  
922-  
923-  
924-  
925-  
926-  
927-  
928-  
929-  
930-  
931-  
932-  
933-  
934-  
935-  
936-  
937-  
938-  
939-  
940-  
941-  
942-  
943-  
944-  
945-  
946-  
947-  
948-  
949-  
950-  
951-  
952-  
953-  
954-  
955-  
956-  
957-  
958-  
959-  
960-  
961-  
962-  
963-  
964-  
965-  
966-  
967-  
968-  
969-  
970-  
971-  
972-  
973-  
974-  
975-  
976-  
977-  
978-  
979-  
980-  
981-  
982-  
983-  
984-  
985-  
986-  
987-  
988-  
989-  
990-  
991-  
992-  
993-  
994-  
995-  
996-  
997-  
998-  
999-  
1000-

näher untersucht und Seine fr

dafs derselbe als *Phenyldicya*

sei, bestätigt gefunden. Bei d  
einer sehr hohen Temperatur  
starre Körper wieder in flüssi  
24 Stunden wieder vollständig  
übergang. Bei Versuchen,  
Wochen lang unverändert fl  
Einwerfen einiger Krystalle  
siren, blieb selbst nach wochen  
des flüssigen Cyanates unverä  
das Dicyanat nur äusserst wei  
Kochen; man erhält es aus die  
und Verdampfen rein als se  
Blättchen. Bei längerem Koch  
plötzlich und beim Erkalten  
von *Diphenylallophansäure* -  $C_{12}H_8O$  aus, welche durch ein  
Alkohol rein erhalten werden.  
Phenyldicyanat gerade so wie  
cyanat, das seinerseits unter K  
ein Urethan liefert. Der Diphe  
ist unlöslich in Wasser, schwe  
bei  $98^{\circ}$  und spaltet sich beim  
Phenyldicyanat, das fast voll  
übergeht. Der auf analoge W  
*phansäure-Methyläther* bildet s  
welche durch Umkrystallisiren  
werden. Schmelzp.  $231^{\circ}$ . 1  
*Amyläther* bildet farblose, geru  
in Aether und in Alkohol leich  
bei  $58^{\circ}$  schmelzen. Die Verbin  
Mit Amylmercaptan vereinigt si  
felm *Diphenylallophansäure* -  
 $C_{12}H_{12}S$ ; bei  $120^{\circ}$  wirken beide

entsteht eine zähe Flüssigkeit, die all-  
 11sen Krystallmasse erstarrt. Durch  
 Alkohol oder Aether erhält man lange,  
 in Wasser unlösliche Nadeln, welche  
 zen. Bei mehrstündigem Digeriren von  
 flüssigem Phenol in ätherischer Lösung  
 nach Spaltung des Dicyanates und Ein-  
 treten Cyanatmoleküle mit *Phenol-Phenyl-*  
*äther*  $C_{12}H_{11}NO_2$ . In Wasser schwer,  
 lösliche, bei Berührung mit siedendem  
 Wasser Nadeln. Schmelzp. der trockenen  
 durch Einwirkung von gleichen Mol.  
 Phenol in ätherischer Lösung bei  $150^{\circ}$   
 Verbindung, indem die Hälfte des gebil-  
 deten frei wird. Der auf diese Weise er-  
 haltene Phenyläther ist identisch mit  
 Phenylcyanat und Phenol dargestellten  
 durch Uebersetzen von fein gepulvertem Dicyanat  
 in Ammoniaklösung bildet sich sofort  
 $(H_5)_2H_2N_2O_2$ . In Aether schwerlöslich,  
 löst sich in Alkohol leichter auf und  
 in heißer gesättigter Lösung in wohlaus-  
 gezeichnet pyramidaler Abstumpfung ab;  
 durch längeres Digeriren gleicher Mole-  
 und Anilin auf dem Wasserbade ent-  
 steht  $C_2(C_6H_5)_2H_2N_2O_2$ , welches jedoch von  
 (1) beschriebenen verschieden ist. Aus  
 der Lösung bildet es Prismen mit gerader End-  
 schmelzen. Erhitzt man Dicyanat mit  
 Wasser zum Sieden, so geht das zunächst ge-  
 bildete durch weiteren Hinzutritt von zwei  
 Molekülen Phenylharnstoff über.

Isodicyan-  
 säureäther  
 (Phenyl-  
 dicyanat).

Die (2) hat die folgenden *Doppelsalze*  
 dargestellt und analysirt :

Doppelsalze  
 des Schwefel-  
 cyanqueck-  
 silbers.



l keine Färbung oder Niederschlag, <sup>Isoschwefel-</sup>  
 en, sowie auch beim Kochen färbt <sup>cyankalium.</sup>  
 ensiv roth, unter gleichzeitiger Ab-  
 Körpers. Salpeters. Silber giebt  
 Lösung von Isoschwefelcyankalium  
 niak kaum löslichen Niederschlag,  
 n tief grün wird. Basisch-essigs.  
 n Niederschlag, schwefels. Kupfer  
 chweifels. Kobalt einen braungrünen,  
 n röthlichen, schwefels. Cadmium  
 chlortür einen tiefgelben voluminösen,  
 n weissen voluminösen, endlich sal-  
 ul einen schwarzen. Die Kalium-  
 entwickelt beim Stehen mit Jodäthyl  
 lichen Geruch. Durch öfteres Ab-  
 oder schwach alkoholischen Lösung  
 Theil von Isoschwefelcyankalium  
 efelcyankalium verwandelt. Beim  
 oschwefelcyankalium vollständig in  
 über.

en von A. Fleischer (1) entsteht <sup>Persulfocyan-</sup>  
 lösung von *Persulfocycansäure* durch <sup>säure.</sup>  
 silber, durch Quecksilberchlorid ein  
 mit Quecksilberoxyd gekocht schei-  
 n ein schön krystallisirtes Queck-  
 wurden sehr schöne, eigenthümlich  
 e erhalten.

theilten Abhandlung.



C. Schorlemmer (1) hat Seine in Bericht S. 499 besprochene Untersuchung and, daß bei Behandlung der Paraffin verschiedenen Bedingungen ein Gemisch und primärem Chlorid gebildet wird. Daß bei Einwirkung von Chlor auf den I die Bildung chlorreicherer Producte fast en wird, so wurde diese Methode stet achung der anderen Kohlenwasserstoffe and weder das Gemisch der Chloride noch argestellten Acetate sich nur annähernd destillation in seine Bestandtheile zerleg ie durch Verseifung der letzteren mit K ohole leicht in zwei fast constant siedend en werden. Eine vollständige Trennu urde jedoch nicht erreicht. Der Siedepo lkohols liegt etwa  $10^{\circ}$  höher als der d estiglich des *Pentans*  $C_5H_{12}$  bestätigt Sc ngabe von Warren (2), daß im Stei ohlenwasserstoffe  $C_5H_{12}$  enthalten sind, ne bei  $30^{\circ}$ , der andere bei  $37^{\circ}$  siedet. eher die von Schorlemmer (3) früh hreibung des bei  $36^{\circ}$  siedenden Pentans ider Kohlenwasserstoffe. Das aus con  $30^{\circ}$  siedendem Pentan durch Einwirkun altene Gemenge der Chloride siedete zwis hauptmenge zwischen  $100$  bis  $102^{\circ}$ . I it Kaliumacetat wurde daraus das bei  $3$  entylen und die zwischen  $135$  und  $145^{\circ}$

(1) Vorl. Mittheil. Lond. R. Soc. Proc. 1871, 48  
 Nr. 1871, 395 u. 564; im Ausg. Zeitschr. Che  
 mist [2] 2, 58; Bull. soc. chim. [2] 18, 208  
 19; Chem. News 22, 253; Chem. Soc. J. [2] 2  
 sil. Ann. Chem. Pharm. 1871, 263. — (2) Jal  
 ham. News 18, 96). — (3) Jahresber. f. 1866,

aus abgeschiedenen Alkohole bei 120 bis 122° und einen zweiten Theil zerlegen. Bei der mit Kaliumdichromat und veresterten Methylpropylketon säure und wenig bei 134 bis

**Valeriansäureamyläther.** Das bei 102 bis 105°, verbindet sich leicht bei der Oxydation Essig- und Kohlensäure. — Es wurde nicht S. 500 mitgetheilt, daß *Terpen des Steinöls* vom Siede-

einen secundären Hexylalko-  
te bei der Oxydation *Methyl-*  
haften des von Erlenmeyer  
xydation des secundären Hexyl-  
innen Acetons. Die durch  
exylalkohols erhaltene *Capron-*  
und 205° und hatte einen sauren  
als Silbersalz  $C_6H_{11}AgO_2$  wurde  
erhalten, der aus kochendem  
krystallisirt. Das Calciumsalz  
her, als in kaltem und scheidet  
is gesättigten Lösung in glän-  
m freiwilligen Verdunsten der  
n verzweigten Nadeln. Das  
ne Weise krystallisirt erhalten  
beim Verdampfen der wässe-  
Lösung bei gewöhnlicher Tem-  
rer als amorphe Haut aus und  
artig ein. — *Hexan aus Man-*  
er und Wanklyn durch Er-

Norman  
F. Parker, Jr.

an  
Zir  
me  
Jodi  
lt e  
De  
3oh  
r N  
tant  
iona  
e di  
*Me*  
ind  
bis  
ber  
nech  
salz  
oder  
, di  
Ste  
er I  
*xyl*

on  
ch  
ndig  
140  
st e  
and

hats  
. ein  
Sto  
ntwe  
wahr  
hier  
seber

n Eigenschaften, wie  
e. — Die aus *Heptan*  
steinöl erhaltenen ge-  
145 und 160°. Die  
Acetate lieferten mit  
denen der secundäre  
ei 170 bis 175° siedet.  
estanden aus Methyl-  
anthylsäure  $C_7H_{14}O_2$ ,  
z mit der aus Ricinus-  
*Methylpentylketon* ist  
152° siedende Flüssig-  
sulfiten und liefert bei  
de Valeriansäure. Es  
Steinöls ein normaler  
*Dibutyl oder Octan* :  
n und Rossi's Me-  
rd von Natrium leicht  
bei 123 bis 125° und  
Es scheint demnach,  
Schorlemmer (1)  
bacinsäure erhaltenen  
ke (2) aus primärem  
gehört wohl auch das  
der Darstellung des  
malen Paraffinen, von

Mor  
Farai

# Differenz

$$\begin{array}{r} 37^\circ \\ 38^\circ = 37 - 4 \\ 29^\circ = 38 - 4 \\ 25^\circ = 29 - 4 \\ 4 \times 19^\circ \\ 4 \times 19^\circ \end{array}$$

aber. f. 1869, 373.

Bei der Berechnung der Siedepunkte, nimmt man, daß die Siedepunktsdifferenz gliedern stets um  $4^{\circ}$  kleiner wird, bis sie  $19^{\circ}$  übergeht.

Aus salpetrig. Aminbasen entstehende Alkohole.

Ed. Linnemann (1) weist auf dies hin, daß die bei der Zersetzung der salpetrig. Aminbasen entstehenden Alkohole stets einmal die Natur der Aminbase die Neubildung einer Methylgruppe nicht mehr bei der Zersetzung der salpetrig. Aminbasen Alkohol: so aus Isopropylamin Isopropylmethylcarbinolamin Trimethylcarbinol. der Ansicht, daß sich hiernach die Consistenz der Alkohole beurtheilen lassen werde, was bestreitet.

Neue Klasse von Alkoholen; Acetylbenzylalkohol.

C. Graebe (3) machte Mittheilung über eine *Klasse von Alkoholen*, welche die Gruppe  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}$  enthalten. Er stellte aus Acetylbenzol (A) durch Einleiten von Chlor bei Siedetemperatur Fractioniren *Chloracetylbenzol*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}$  erhielt hieraus durch Erwärmen mit Natriumcarbonat oder Bleioxydhydrat u. a. anderen Producten den *Acetylbenzylalkohol* — Das *Chloracetylbenzol* schmilzt bei  $41^{\circ}$  und löst sich nicht in Wasser, leicht in Aether und krystallisirt aus verdünntem Alkohol. Es besitzt einen stechenden, die Augen

(1) Ann. Chem. Pharm. 1860, 251. — (2) 1872, 72. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 34; 1871, 86; Bull. soc. chim. (2) 25, 100; Chem. 1

Geruch, färbt sich am Licht rasch grün, geht durch Oxydationsmittel in Benzoësäure über und wird durch kochendes Wasser nicht verändert; erhitzt man aber in zugeschmolzenen Röhren höher, so bildet sich Salzsäure und ein sehr hoch siedender fester Körper. Beim Kochen mit alkoholischer Lösung von Kaliumacetat liefert es das *Acetat des Acetylbenzolalkohols*  $C_6H_5C\Theta CH_2(\Theta C_2H_5\Theta)$ , das aus verdünntem Alkohol in grossen rhombischen Tafeln krystallisirt, die in Wasser unlöslich sind, sich aber leicht in Alkohol und Aether lösen. Es schmilzt bei  $44^\circ$ , siedet bei  $270^\circ$ , färbt sich nicht im Licht und besitzt (von Chloracetylbenzol vollkommen befreit) einen angenehmen aromatischen Geruch, der die Augen nicht reizt. Bei Einwirkung von alkoholischer Kalilösung liefert es den *Acetylbenzolalkohol*. Dieser wurde noch nicht ganz rein erhalten; er riecht angenehm und löst sich nicht in Alkalien.

J. Pierre und E. Puchot (1) haben Ihre Untersuchungen über die *bei der Gährung* (aus Runkelrüben, Getreidearten, Melasse, Aepfel) *entstehenden Alkohole und mehrere Derivate derselben* ausführlich mitgetheilt. Unter den Gährungsproducten wurde Essigsäureäthyläther aufgefunden. Das Wesentliche Ihrer Untersuchung findet sich, soweit dies nicht schon früher (2) mitgetheilt wurde, in folgender Tabelle zusammengestellt :

Gährungs-  
alkohole und  
Derivate.

(1) Ann. chim. phys. [4] 33, 284; Ann. Chem. Pharm. 151, 299; 153, 259; 155, 362; 163, 253. Die auf die Halogenverbindungen bezüglichen Abhandlungen finden sich auch : Compt. rend. 33, 279 u. 832; im Ann. Bull. soc. chim. [2] 15, 227 u. 16, 114; Zeitschr. Chem. 1871, 414 u. 442; Chem. Centr. 1871, 514. — (2) Jahresber. f. 1868, 484; f. 1869, 523; f. 1870, 421.

| Ausbeute :          | Nach 2) aus 480 g Alkohol, 180 g Chlorür. |                                                | Rohproduct 286 g.                                   | 69° bei Normaldruck.                                                              | 90·5° bei gew. Druck.                                                                                      | Aus 100 g Alkohol 212 g Jodür.                        |
|---------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
|                     | 46·5°                                     | 72° bei gew. Druck.                            | 104·5°                                              |                                                                                   |                                                                                                            |                                                       |
| Spec. Gewicht bei : | 0° = 0·9156                               | 0° = 1·8497                                    | 0° = 1·7842                                         | 0° = 0·8958                                                                       | 0° = 1·249                                                                                                 | 0° = 1·6846                                           |
|                     | 19·75° = 0·8918                           | 30·15° = 1·801                                 | 9·1° = 1·7674                                       | 27·8° = 0·8651                                                                    | 40·2° = 1·191                                                                                              | 8·3° = 1·6214                                         |
|                     | 39° = 0·8671.                             | 54·2° = 1·3589.                                | 52·6° = 1·6848                                      | 59° = 0·8281.                                                                     | 73·5° = 1·1408.                                                                                            | 56·7° = 1·5887                                        |
|                     |                                           |                                                | 75·3° = 1·6873.                                     |                                                                                   |                                                                                                            | 98·8° = 1·464.                                        |
| Eigenschaft:        |                                           | Riecht angenehm, doch etwas Knoblauch ähnlich. | Riecht angenehm süßlich und schwach nach Knoblauch. | Riecht sehr angenehm und sehr schwach nach Knoblauch. Der Dampf schmeckt süßlich. | Riecht angenehm ätherisch und schwach nach Knoblauch. Färbt sich an der Luft gelb, namentlich an feuchter. | Riecht ätherisch, betäubend und wenig nach Knoblauch. |

|                          |                                                                 |  |                                                                                       |  |                                                                    |  |                                                                      |  |                                                                                                          |  |                                                                              |  |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------------|--|---------------------------------------------------------------------------------------|--|--------------------------------------------------------------------|--|----------------------------------------------------------------------|--|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|------------------------------------------------------------------------------|--|
| Ausbeute :               | Aus 280 g Al-<br>kohol 390 g roher<br>Aether.                   |  | Aus 100 g Al-<br>kohol 208 g Roh-<br>product.                                         |  | Aus 528 g Al-<br>kohol 910 g Roh-<br>product.                      |  | Aus 150 g Al-<br>kohol 800 g<br>Aether.                              |  | säure und die<br>Hälfte des Ge-<br>wichtes der Vale-<br>riansäure an<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . |  |                                                                              |  |
| Siedepunkt :             | 98.5°                                                           |  | 116.5° bei 764 mm<br>maldruck.                                                        |  | 173.4° bei Nor-<br>maldruck.                                       |  | 170.5° bei 765 mm<br>maldruck.                                       |  | 117.35° bei<br>755 mm                                                                                    |  | 185.5° bei Nor-<br>maldruck.                                                 |  |
| Spec. Gewicht bei :      | 0° = 0.8845<br>34° = 0.850<br>59.8° = 0.8224<br>83.4° = 0.7962. |  | 0° = 0.9052<br>37.1° = 0.8666<br>68.9° = 0.8328<br>89.4° = 0.8096<br>99.75° = 0.7972. |  | 0° = 0.8884<br>49.7° = 0.8438<br>100° = 0.7966<br>155.8° = 0.7426. |  | 0° = 0.8769<br>55.4° = 0.8264<br>100.2° = 0.7839<br>139.5° = 0.7446. |  | 0° = 0.9006<br>41.5° = 0.8581<br>64.8° = 0.8348<br>100.1° = 0.7945.                                      |  | 0° = 0.886<br>55.7° = 0.832<br>99.68° = 0.7848<br>122.5° = 0.7582.           |  |
| Sonstige Eigenschaften : | Riecht ziemlich<br>angenehm äthe-<br>risch.                     |  | Riecht angenehm,<br>an Bananen, Ana-<br>nas und gewisse<br>Bienen erinnernd.          |  | Riecht ähnlich<br>wie Valerian-<br>säureäthyläther.                |  | Riecht nach<br>Reinethersäure.                                       |  | Riecht nach<br>Bananen.                                                                                  |  | Riecht nach Rei-<br>nethersäure und<br>Mentha aquatica;<br>reizt zum Husten. |  |

Gährungs-  
alkohole und  
Derivate.



Bei der Darstellung des Propylchlorürs und Butylchlorürs aus den Alkoholen mittelst Phosphorsuperchlorid trat beim weiteren Erhitzen des bei 90° resp. bei 125° bleibenden Rückstandes Schaumbildung und Entwicklung mit Chlor verbindbarer Gase ein. Wurde nach dem Aufhören der Gasentwicklung das Erhitzen unterbrochen, so vollzog sich eine sehr lebhafte Reaction, indem von selbst eine noch nicht näher untersuchte Flüssigkeit überdestillirte und in der Retorte zwei Schichten zurückblieben, von denen die unterste Phosphorsäure war. — Der Siedepunkt des *Buttersäurepropyläthers* liegt bei 135·25° (765 mm Druck).

A. Butlerow (1) weist auf eine Regelmäßigkeit hin, welche bei der *Oxydation tertiärer Alkohole* sich zeigt. Hierbei bleibt, ganz wie bei den Acetonen, ein Alkoholradical (und sind verschiedene Radicale vorhanden das einfachste oder eines der einfachsten) mit dem die drei Radicale zusammenhaltenden Kohlenstoffatom verbunden und bildet eine Säure  $C_nH_{2n}O_2$ . Die beiden übrigen Alkoholradicale werden jedes für sich oxydirt und geben (falls sie primäre sind) Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt. Ameisensäure bildet sich dabei nicht, sondern statt dessen Kohlensäure. Das Auftreten von Acetonen erklärt sich durch die Annahme, daß zuerst eines der Alkoholradicale abgetrennt wird (und zwar das höchste, falls dieselben ungleich), die beiden restirenden aber mit dem bindenden Kohlenstoffatom ein Aceton liefern. — Butlerow (2) glaubte früher gefunden zu haben, daß bei der *Oxydation des Trimethylcarbinols* sich neben Essigsäure Propionsäure bilde, was obiger Gesetzmäßigkeit widersprechen würde. Er fand nun bei Wiederholung seiner Versuche, daß in der That dabei keine Propion-

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 484; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 871, 981; Chem. Centr. 1872, 2. — (2) Jahresber. f. 1865, 462.

1. *Essigsäure* und *Isobutter*  
 wässerigen Gemenge zuern  
 r propions. Silber gehalten  
 salz von essigs. und isobutter  
 etisch erhalten und krystall  
 nelförmig gruppirten Nadeln  
 opions., noch isobutters. Silber  
 Doppelsalze von essigs. un  
 Essigs. Silber verliert sein  
 schon bei Zusatz von weni  
 g der als Nebenproduct au  
 t Butlerow einer ähnliche  
 er auch Linnemann (C  
 s aus Isobutylalkohol erhiel  
 assen sich durch Einwirkun  
 säure und Schwefelsäure au  
 hol die betreffenden *Salpeta*

n den gelegentlich Seiner (4  
 irkung von Cyankalium a  
 Thatsachen eine Bestätigun  
 (5) ausgesprochenen Ansich  
 n Säure und die Nitrokörper  
 erklassen aufzufassen seien  
 von v. Richter schei  
 Ipetrigsäure-Aethyläther) un  
 nyläther) in derselben Weis  
 rom- und Jodnitrobenzole (6  
 sei (7) sowie Ed. Linn

(3) Compt. rend. 72, 573; Chem.  
 Ges. Ber. 1871, 457. — (4) Dies  
 Ber. 1870, 990. — (5) Vgl. dies  
 . 1871, 164; Ann. Chem. Pharm.  
 Abth.) 22, 292; im Ausz. J. 1

otta (1) haben durch trockene Destillation von Calcium und gutes Abkühlen der erhaltenen rohen *Formaldehyd* (2) erhalten. Durch Behandlung mit Natriumamalgam aus diesem Methyljodid dar. Liebenow (3) hat das Methyljodid in Oxalsäuremethyljodid (4) und V. v. Zotta in Benzoëssäuremethyljodid (5) erhalten.

von J. Blijudcho (3) erhält man die *Methylenjodid* (4), wenn man die der



gen von Chloroform und Jodwasserzinn auf  $130^\circ$  erhitzt.

g von *Cyanoform* mit *Jodquecksilber* erhielt Fr. Pfankuch (5) durch Erhitzen von Mengen von Jodoform und Cyanogen in Gegenwart von Alkohol in zugeschmolzenen Röhren, welche seideglänzende, am Licht sich etwas dunkler färbende, aus denen schon Wasser den größten Teil abscheidet. Bei der Darstellung nach Fairley's (6) Angaben wurden Mengen von Cyanoform erhalten.

von Schwefel mit Jodoform in zugeschmolzenen Röhren bei einer Temperatur über den Schmelzpunkt des

1. Chem. 1871, 286; Chem. Centr. 1871, 178; 206; Instit. 1871, 92; Chem. Soc. J. [2] 1871, 1. Ann. Chem. Pharm. 1871, 119; Zeitschr. chem. [2] 1871, 72; Chem. Centr. 1871, 145; Chem. Pharm. 1871, 16. — (2) Vgl. Mulder, Ann. Chem. Pharm. 1859, 366. — (3) Zeitschr. chem. Centr. 1871, 545; Bull. soc. chim. Paris. J. [2] 1871, 1027. — (4) Jahresber. f. 1868, [2] 4, 38; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 546; 171; Chem. Soc. J. [2] 1871, 901. — (5) Jahresber. f. 1871, 1027. — (6) Jahresber. f. 1871, 1027.

Schwefels nicht übersteigenden Temperatur, Behandeln des zerriebenen Röhreninhaltes mit kochendem, etwas Natriumcarbonat oder Aetznatron enthaltendem Wasser und Ausziehen des unzersetzten Jodoforms mit Aether erhält man nach Pfankuch eine wenig gelb gefärbte Masse, welche in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich ist und beim Verdunsten desselben in schönen Krystallen erhalten wird. Mitgelöster Schwefel scheidet sich zuletzt aus. Der Schwefelbestimmung nach konnte dieser Körper *Sulfoform*  $C_2H_2S_3$  sein.

F. Sajóhelyi und M. Ballo (1) beobachteten, daß Starres Chloroform (und Jodäthyl). Chloroform sowie Jodäthyl mit Hülfe eines starken, feuchten Luftstromes in festem, schneeartigem Zustande erhalten werden können (2). Bei Anwendung von Chloroform sinkt die Temperatur auf  $-13^\circ$ , bei Jodäthyl auf  $-9^\circ$ . Beim Schmelzen des Chloroformschnees zeigt sich auf dem Chloroform eine Wasserschicht. *Salpetersäureäthyläther* und *Amylen* erstarren eben so wenig wie *Benzol*, zeigen aber jene Trübung, welche insbesondere Jodäthyl unmittelbar vor dem Erstarren darbietet. — Aehnliche, sich auf *Chloroform* und *Aether* bezügliche Beobachtungen theilt auch B. J. Stokvis (3) mit.

E. J. Mills (4) erhielt durch 120-stündiges Erhitzen Nitrirung des Chloroforms. von 16 Vol. Salpetersäure, welche reichlich Untersalpetersäure enthielt, mit 7 Vol. Chloroform in zugeschmolzenen Röhren (5) auf 90 bis  $100^\circ$  sehr geringe Mengen von *Chlor-*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 160; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 162; Bull. soc. chim. [2] 15, 205. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 292 und diesen Bericht S. 260. — (3) Maandbl. 1870, 82; Chem. Centr. 1871, 161. — (4) Chem. Soc. J. [2] 9, 641; Ann. Chem. Pharm. 160, 117; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 738; Zeitschr. Chem. 1871, 467; Bull. soc. chim. [2] 16, 271. — (5) Zweckmäßig giebt man den Digestionsröhren eine solche Lage, daß sie mit der horizontalen einen Winkel von etwa  $30^\circ$  bilden, da, wie es scheint, bei mehr horizontaler Lage alles etwa gebildete Nitroproduct zerstört wird, während bei aufrechter Stellung die Einwirkung außerordentlich langsam vor sich geht.

*pikrin* Daneben entsteht Kohlensäure. Wird Chloroform mit Salpetersäure oder von Untersalpetersäure erhitzt, so wird es weniger angegriffen; ob sich dabei Chlorpikrin bildet, ist zweifelhaft. Es scheint demnach, daß die Salpetersäure das eigentliche Agens der Nitrierung ist.

Kohlenstoff-  
tetrabromid.

Th. Bolas und Ch. E. Groves (Mittheilung über *Kohlenstofftetrabromid*) geben an, daß bei Einwirkung von Brom auf Kohlenstoff kein Tetrabromid entsteht, in der That, daß bei mehrhundertstündigem Einwirken bei 200°, Neutralisiren des Röhreninhaltes, 100 g Substanz nur 0,1 g Tetrabromid erhalten wird. Statt dessen können bei der Darstellung des Tetrabromids auch die Bromide von Wismuth, Platin verwendet werden; bei Anwendung von Cadmium, Zink (3) und Nickel ist die Ausbeute etwas geringer, bei Anwendung der Bromide von Zinn, Phosphor und Schwefel sehr gering. Am besten erwies sich Jodbromid.— Wird Brom mit Kühlvorrichtung verbundenen Kolben mit Kohlenstoff verbunden, so tritt nach einiger Zeit eine lebhaftere Reaction ein, ohne weitere äußere Erwärmung fortsetzt sich Kohlenstofftetrabromid, während Kohlensäure entweichen und eine dunkle Flüssigkeit überdestillirt. Ist die heftigste Reaction vorüber, wärmt man noch 30 bis 40 Stunden nach, bis das Brompikrin wieder zurückfließt. Das Wasser, neutralisirt das freigewordene

(1) Chem. Soc. J. [2] 9, 773; Ann. Chem. J. pr. Chem. [3] 4, 333; Zeitschr. Chem. 1871, 754; Bull. soc. chim. [2] 18, 262. — (2) 260. — (3) Cadmium und Zink wurden als Bromide auf diese Metalle selbst bei 180° kaum einwirkt.

lange, zerstört die letzten Reste von Brompikrin durch Erhitzen mit wässriger Cyankaliumlösung und beseitigt vor dem Umkrystallisiren durch Pressen zwischen Fließpapier eine anhaftende ölige Substanz. Die Ausbeute beträgt ca. 90 Proc. Die bei der Zersetzung des Brompikrins überdestillierte Flüssigkeit siedet bei  $56.5^{\circ}$ , entwickelt mit wenig Wasser viel Gas, liefert mit mehr Wasser Salpetersäure, Bromwasserstoff und freies Brom, giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine krystallinische farblose Verbindung, besitzt einen stechenden Geruch, greift die Augen stark an und zerstört Kautschuk sehr rasch. Der Brombestimmung nach könnte sie die Verbindung  $\text{N}\Theta\text{Br}_4$  sein. Unter  $100^{\circ}$  zersetzt sich Brompikrin für sich nicht. Es wird daher die früher besprochene Zersetzung desselben bei Gegenwart von Bromantimon, Bromjod und Brom durch letztere Körper und nicht durch das Erhitzen im Wasserbade veranlaßt. — Durch 70-stündiges Erhitzen von Jodoform mit dem sechsfachen Gewicht Brom auf  $180^{\circ}$  wird neben Bromwasserstoff Kohlenstofftetrabromid gebildet. Er scheint auch neben Tribromchlormethan  $\text{CBr}_3\text{Cl}$  zu entstehen, wenn ein Gemenge von 1 Th. Chloroform, 1 Th. Jod und 3 Th. Brom so lange auf  $150^{\circ}$  erhitzt wird, bis beim Oeffnen der Röhren kein Gas mehr entweicht. — Den Siedepunkt des Kohlenstofftetrabromids fanden Bolas und Groves bei :

|       | $\text{CBr}_4$ aus $\text{CS}_2$ | $\text{CBr}_4$ aus $\text{S}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2$ |
|-------|----------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 50 mm | 101.75°                          | 101.75°                                                 |
| 100   | 120.50                           | 121.00                                                  |
| 228   | 143.00                           | 143.50                                                  |
| 380   | 150.00                           | 150.50                                                  |
| 580   | 160.25                           | 161.00                                                  |
| 430   |                                  | 166.50                                                  |
| 482   |                                  | 169.50                                                  |
| 558   |                                  | 175.00                                                  |

Bei 760 mm Druck siedet er bei  $189.5^{\circ}$  unter geringer Zersetzung, die schon beim Destilliren bei einem Druck von 350 mm beginnt. Spec. Gew. bei  $14^{\circ} = 3.42$ . Im



Ed. Linnemann (1) hat mittelst der von Ihm (2) <sup>Aethylverbindungen.</sup> beschriebenen Methode der fractionirten Destillation eine Anzahl *Aethylverbindungen* mit besonderer Sorgfalt rein dargestellt und die Siedepunkte und spec. Gewichte derselben bestimmt. Bezüglich der Details verweisen wir auf die Abhandlung und geben in folgender Tabelle eine Zusammenstellung der wichtigsten Resultate :

(1) In der S. 40 citirten Abhandlung. — (2) Dieser Bericht S. 40.



| Darstellung:                                 | Benzoesäureäthyl-                                                                                                    |                                                                                             |                                                                                                                                                                      |                                                                                           |                                                                                                     |
|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                              | Durch 3stündiges Erhitzen von reinem Jodäthyl mit aus Essigsäure <sup>*)</sup> dargestelltem essig. Silber auf 100°. | Durch 2stündiges Erhitzen von reinem Jodäthyl <sup>**)</sup> mit propions. Silber auf 100°. | Durch Versetzen eines noch heißen Gemenges von 16 g Schwefelsäure und 85 g abs. Alkohol mit 22 g Propionsäure, Behandeln nach 24stündigem Stehen mit Wasser u. s. w. | Durch 4stündiges Erhitzen von reinem Jodäthyl mit butters. Silber <sup>†)</sup> auf 100°. | Durch Vermischen von Buttersäure, Alkohol und Schwefelsäure und Abscheiden des Äthers durch Wasser. |
| Siedepunkt auf 760 mm Druck reduc. und corr. | 77.00°                                                                                                               | 98.80°                                                                                      | 98.84°                                                                                                                                                               | 121.07°                                                                                   | 121.09°                                                                                             |
| Spec. Gew. bei 15°                           | 15° = 0.9068                                                                                                         | 17° = 0.8945                                                                                | 18° = 0.8984                                                                                                                                                         | 18° = 0.9008                                                                              | 17° = 0.8990                                                                                        |
|                                              |                                                                                                                      |                                                                                             |                                                                                                                                                                      |                                                                                           | 16° = 1.0502.                                                                                       |

<sup>\*)</sup> Da das angewandte Brom etwas Chlor enthält, so ist diese Siedepunktbestimmung weniger genau. — <sup>\*\*)</sup> Die Essigsäure hatte den corrigirten und reducirten Siedepunkt 118.10. — <sup>†)</sup> Die verwendete Propionsäure hatte den corrigirten und reducirten Siedepunkt 140.71°. — <sup>†)</sup> Die verwendete Buttersäure hatte den corrigirten und reducirten Siedepunkt 163.80°.

at nachgewiesen, daß bei *Einwirkung* Aethylchlorid gegen Uhlen. *thylchlorid* kein *Aethylenchlorid* (2) Darstellung der gechlorten Producte ngen, bei denen chlorärmere Voraussetzungen. Durch fractionirte Destillation verhältnißmäßig kleine Quantität *chlorid*, dessen Siedepunkt zu 62° festgestellt werden, dagegen wurde *Diäthyl* bei 74·5° siedete, in großer Menge des Siedepunktes des Aethylidenchlorids. Ansicht, daß der von Krämer (3) richtigere sei.

A. Rossi (4) beobachteten, daß *Diäthyl* Jodäthyl gegen alkoholische Kalilösung. *alkoholischer Kalilösung auf Jodäthyl* *Aethylen* gebildet wird.

(5) empfiehlt zur *Darstellung von* Absoluter Alkohol, Darstellung. *Weingeist* vom spec. Gew. = 0·792 bei 15° bis 1 Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden zu erhitzen und dann erhält so das ganze Destillat in der Hand. Enthält der Weingeist mehr als 1% Wasser, so ist es nöthig, ihn zwei- oder mehrmals zu unterwerfen. Ist der Weingeist absolut, so darf man nicht gleich bei der ersten Destillation die Flüssigkeit hervorrufen lassen; sondern den Raum, welchen der Alkohol einnimmt, mit Kalkstücken an, weil sonst rasche Hydratbildung auseinander tritt.

Bitte Versuche über die *Einwirkung* Aethylalkohol gegen Salze. *von* *Diäthyl* mit, welche sich an Seine frühere

1, 197; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 401; 1872, 106; Chem. Soc. J. [2] 6, 696. — (2) Jahrb. Chem. 1871, 610. — (4) In der unter Butylchlorid. — (5) Ann. Chem. Pharm. 1871, 249. 1872, 338; Arch. Pharm. [2] 1873, 30;

essigs. Zink durch Weingeist sehr leicht Essigäther und Zinkoxydhydrat zersetzt. Bei Versuchen von Ad. Prinzhorn, auf der Einwirkung durch die Mengen Zinkoxyds controlirt wurde, zeigte es Abhängigkeit von Wasser diese Reaction schon bei niedriger Temperatur, aber dann außerordentlich, dass die Einwirkung bei 100° beträchtlich zunimmt, als sie durch Erhitzen auf 200 bis 220° befördert wird und dass bei gröfserer Dauer der Reaction bei Vermehrung der Alkoholmenge nichts geschiehen wird. Versuche von M. Kindeleunigende Einwirkung der Dauer der Umsetzung von valerians. Zink und Erhitzen (1) von Alkohol mit Ameisensäure. Ein zweijähriges Stehen über Schwefelsäure, in der das Wasser verloren hatte, bildete sich nichts; als auf 200° erhitzt worden war, hatte sich Zink in Wasserstoff und  $\text{CO}_2$  zersetzt, obgleich Ameisensäure bei 200° nicht in dieser Menge. Ammonium und essigs. Magnesium wurden von Kraut beim Erhitzen mit Essigäther; essigs. Quecksilberoxydul wirkt, bei 200 bis 220° bildete sich Essigäther, Aldehyd und Quecksilber; essigs. Silber bildet Essigäther, Aldehyd und Silber; essigs. Zink bei 100° nicht ein.

(2) beobachtete, dass beim Zutropfen von Jod (4 g) und Salpetersäure (32 g w.) unter Entwicklung rother Dämpfe Reaction eintritt. Wird das gelblichgrüne

Ann. Chem. Pharm. 30, 538; im Ausg. Zeitschr. Chem. 1871, 71, 258; Bull. soc. chim. [2] 15, 211; Chem. — (1) Die Temperatur ist nicht angegeben. — 145, 45; im Ausg. Chem. Centr. 1871, 226.

Reactionsproduct aus einer Retorte zu  $\frac{3}{4}$  abdestillirt, so sammeln sich im Retortenhals lange blätterige Krystalle von höchst stechendem Geruch in geringer Menge. Der Retorteninhalt liefert beim Eindampfen geruchlose, stark sauer schmeckende weisse Blättchen, die sich in Wasser und in Alkohol leicht lösen, aus Alkalicarbonaten Kohlensäure austreiben, mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag liefern, beim Erhitzen zuerst unter Dunkelfärbung schmelzen und dann in Nadeln sublimiren. Das Destillat bestand aus einer wasserhellen, leichten und einer schweren ölartigen Flüssigkeit. Erstere besaß einen ätherischen und stechenden Geruch und gab mit Aetzkali einen Niederschlag von Jodoform; letztere erstarrte auf Zusatz von Aetzkali zu einer compacten Masse von Jodoform. Analysen der genannten Verbindungen wurden nicht ausgeführt.

Ad. Lieben (1) theilt mit, daß reiner Aether für sich oder in Berührung mit festem Kali, geschmolzenem Kaliumcarbonat, Kalk oder Natrium aufbewahrt, völlig unverändert bleibt, daß er aber allmählig eine (durch Lieben's Jodoformreaction nachweisbare) Veränderung erleidet, wenn er bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von Wasser, geschmolzenem Chlorcalcium, geschmolzenem Chlornatrium oder wasserfreiem Kupfersulfat ausgesetzt ist.

H. Abeljanz (2) sowie O. Jacobsen (3) machten Mittheilung über die *Chlorsubstitutionsproducte des Aethers* (4). Als erstes Product der Einwirkung von Chlor auf Aether erhielt Jacobsen *Monochloräther*  $C_4H_9ClO$ , welcher mit dem von Wurtz und Frapolli (5) durch Einwirkung

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 758. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 61 u. 628; im Auss. Zeitschr. Chem. 1871, 608; Chem. Centr. 1871, 82; Bull. soc. chim. [2] 18, 74 u. 18, 279; ausführl. Mittheil. Vierteljahrsschr. der naturforschenden Gesellschaft in Zürich 18, 205. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 215; im Auss. Zeitschr. Chem. 1871, 448; Bull. soc. chim. [2] 18, 212; Chem. Soc. J. [2] 9, 518. — (4) Jahresber. f. 1859, 446; f. 1864, 471; f. 1866, 485; f. 1867, 544. — (5) Jahresber. f. 1858, 290.

Chlorwasserstoff auf eine alkoholische Aldehydlösung kochen *Aldehydäthylchlorid* identisch ist. Siedepunkt bis  $98^{\circ}$ . Mit Natriumäthylat giebt er Acetal, mit Schwefelsäure liefert er Aethylschwefelsäure, Salzsäure und Wasser und kommt ihm demnach die Constitutionsformel  $\text{CHCl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  zu. Bei Einwirkung von Wasser entsteht neben Salzsäure *Aldehydalkohol*  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$

eine etwas unter  $50^{\circ}$  siedende Flüssigkeit. Zugleich entstehen Condensationsproducte, von denen das erste bei  $80$  und  $84^{\circ}$  siedet und die Verbindung  $\begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \end{smallmatrix} \text{O}$  zu sein scheint.— In der Voraussetzung,

dem *Dichloräther* die Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  zuzuschreiben, versuchte Abeljanz durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Dichloräther die Verbindung  $\text{CCl}_3$  zu erhalten, ohne daß dies jedoch gelungen ist. Es entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur (1) durch energischer Reaction reichlich Chloräthyl und erhält man aus dem zwischen  $100$  und  $130^{\circ}$  überdestillirenden Theil des Reactionsproductes beim Versetzen mit Wasser durch Zerstörung des Phosphoroxychlorids eine klare aldehydartig riechende Flüssigkeit, welche *Monochloraldehyd*  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{O}$  enthält. Kocht man diese Lösung am Rückflußrohr mit Bleioxyd und destillirt dann ab, so geht mit Wasser der Monochloraldehyd als farbloses, in viel Wasser lösliches Oel von stechendem Aldehydgeruch über, das an der Luft ziemlich schnell oxydirt, über Schwefelkohlenstoff zu langen nadelförmigen Krystallen von Monochloraldehydsäure erstarrt und durch Kochen mit überschüssigem Phosphoroxoxyd in Glycolsäure übergeht. Die Einwirkung von

1) Lieben (Jahresber. f. 1867, 544) gab an, daß Dichloräther mit Phosphorsuperchlorid in der Kälte oder in mäßiger Wärme nicht reagirt werde und Jacobsen bestätigt dies, während nach Abel die Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur sich vollzieht.

loräther wurde von Jacobsen und von sucht. Nach Jacobsen entsteht hierbei 96° siedendes *Monochloraldehydalkoholat*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{O}$  neben, namentlich in der Wärme, gleichen Condensationsproducten, von denen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{O}$  noch ohne erhebliche Zersetzung ist. Siedepunkt ca. 165°. Abeljanz kochte mit Wasser auf 120°, bis Alles gelöst war, dann mit Bleioxyd und Abdestilliren wurde das mit Silberoxyd nur Glycolsäure lie- Luft zu Monochloressigsäure und Glycol- dann ein Gemenge von Monochlor- diesem gebildeten, noch unbekannten  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{O}$  gewesen zu sein scheint. Außer die- erhielt Abeljanz kleine Mengen hoch- e, Alkohol und kleine Mengen des Chlor- von Jacobsen, beobachtete indessen die desselben bei öfterer Rectification unter 16 Cl<sub>2</sub> O<sub>2</sub>.—Sehr concentrirte Kalilauge wirkt auf Dichloräther heftig ein; die sich bräu- met zum lebhaften Sieden und muß daher der operirt werden. Bei nachheriger ein Theil unter 100° (schon bei ca. 60° über, bei höherer Temperatur destillirt schweres Oel, aus dem sich durch Fractio- isoliren lassen. Der eine ist identisch mit den erhaltenen Condensationsproduct des alkoholats  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{O}$ , den anderen be- nzt als  $\beta$ -Oxychloräther; er siedet bei 79° ist isomer mit dem Monochloraldehyd- Jacobsen, das Abeljanz  $\alpha$ -Oxychlor- Fractionirung des unter 100° siedenden 79° nur äußerst wenig über, dagegen zwischen 79 und 85°, der hauptsächlich

Chlorhydrat  
 tationspro-  
 ducte des  
 Aethers.

Alkohol bestand. A  
 ser ein Oel ab, das  
 in Destillationen be  
 ste, endlich fast voll  
 aus  $C_8H_{16}Cl_2O_2$  be  
 is  $96^\circ$  siedenden  $\alpha$ -  
 bildet sich bei Ein  
 r zunächst  $\alpha$ -Oxychl



sich theilweise unter  
 yd zerlegt :



her durch Alkali unt  
 verharzt wird. D  
 rs liefert, sobald d  
 ser einwirkt, Wasse



Nur ein kleiner The  
 stzt und findet sich  
 en, geht aber bei  
 . Neben  $\alpha$ -Oxychlo  
 ychloräther :  $C_8H_8(O$

chen Condensation n  
 ingsproducten des D  
 Lieben angab, fan  
 te weder aus den ol  
 Zersetzung des Dic  
 len und fand sich  
 nge Menge von Am  
 , sich der Dichloräth  
 e leicht und vo  
 säure und Monochl

Monochloracetal, das mit dem von Lieben Aethylchloräther bezeichneten Körper identisch (1 Abeljanz, sowie Jacobsen schließen aus den theilten Thatsachen, daß dem Dichloräther die Formel  $\left. \begin{matrix} \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \Theta$  zukomme. — Trichloräther läßt sich

Jacobsen weder durch Einhalten einer bestimmten Temperatur beim Einleiten des Chlors in Aether rein erhalten noch aus dem Reactionsproduct durch fractionirte Rectification abscheiden, da er nicht unzersetzt destillirbar.

Daß jedoch Trichloräther von der Formel  $\left. \begin{matrix} \text{CHCl}_2-\text{CHCl} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \Theta$  gebildet wird, geht daraus hervor, daß sich aus dem

Menge gechlorter Acetale, welches bei Einwirkung Natriumäthylat auf den über 155° siedenden Destillatrückstand des rohen Dichloräthers entsteht, bei 18187° siedendes Dichloracetal erhalten läßt, das bei Umsetzung mit Schwefelsäure Dichloraldehyd liefert. 7

Man die Einwirkung des Chlors auf Aether bei 90° bis zu Ende, so liefert das Product mit Schwefelsäure erhebliche Mengen von Chloral, was die Anwesenheit

Tetrachloräthers  $\left. \begin{matrix} \text{CCl}_3-\text{CHCl} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \Theta$  beweist. — Das Endpro-

duct der Einwirkung des Chlors auf Aether ist Pentachloräther  $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{Cl}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \Theta$ . Er ist eine farblose dickliche Flüssigkeit

spec. Gew. = 1.645. — Die Substitution in der Aethylgruppe findet demnach in der durch die Zahlen bezeichneten Reihenfolge  $\underbrace{\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \Theta - \text{C}_2\text{H}_5}_{\substack{2.3.4 \quad 1.5}}$  statt un-

terstreckt sich die Substitution erst unter dem Einfluß directen Sonnenlichtes auf die zweite Aethylgruppe.

(1) Jahresber. f. 1870, 609.



Abeljanz (1) ließ auf  $\alpha$ -Oxychloräther (2) concentrirte Schwefelsäure einwirken, in der Erwartung, daß derselbe sich damit in Aethylschwefelsäure, Chlorwasserstoff und Oxyaldehyd  $C_2H_4O$ , umsetzen würde. Unter starker Chlorwasserstoffentwicklung fand Einwirkung statt. Durch Umschütteln der Reaktionsmasse mit Aether, Neutralisiren der ätherischen Lösung mit Soda, Filtriren und Verdunsten des Aethers wurde eine gelblich gefärbte, stark aldehydartig riechende Flüssigkeit erhalten, die beim Stehen im Receptor bei öfterem Luftzutritt in einen sauren Syrup überging, in dem keine Spur von Krystallen sich zeigte. Behandlung mit Silberoxyd entstand ein glänzender Silberspiegel und wurde dabei auch Chlorsilber abgeschieden.

Das Oxydationsproduct war *Glycolsäure*. — Das *Condensationsproduct des  $\alpha$ -Oxychloräthers*  $C_2H_5Cl_2O$ , ließe bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure fast keine Salzsäure, dagegen Chloraldehyd, Wasser und Aethylschwefelsäure.

Erhitzt man, nach M. Müller (3), zwei Mol. Mercaptan mit einem Atom Schwefel in zugeschmolzenen Röhren sechs Stunden lang auf  $150^\circ$ , so verläuft die Einwirkung nach der Gleichung :



Selen wirkt unter diesen Umständen nicht ein. *Einschwefeläthyl* nimmt selbst bei 4tägigem Erhitzen mit Schwefel letzteren nicht auf. Da beigemengtes Mercaptan angegeben verändert wird, so kann durch nachherige Fractionation reines Schwefeläthyl erhalten werden. *Zweischwefeläthyl* liefert beim Erhitzen mit Schwefel *fachschwefeläthyl*, das für sich weder bei gewöhnlichem Druck, noch im Vacuum unzersetzt destillirt werden

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 985. — (2) Vgl. diesen Bericht I. — (3) J. pr. Chem. [2] 4, 39; im Ausg. Chem. Centr. 1871, Chem. Soc. J. [2] 4, 904; Bull. soc. chim. [2] 18, 280.

kann. Man erhält es rein, indem man Schwefelleber mit Äthylschwefels. Kalium unter öfterem Wasserzusatz destillirt, das übergegangene gelbe Oel, ein Gemenge von Zweifach- und Dreifach-Schwefeläthyl, mit Schwefel auf 150° erhitzt und den Röhreninhalt vorsichtig mit Wasserdämpfen destillirt, oder noch besser mit Alkohol und das Destillat mit Wasser zersetzt. Durch Schütteln mit Quecksilber oder eintägiges Erhitzen mit Kupferdrehspänen auf 150° läßt sich das dritte Schwefelatom wegnehmen. Oxydirt man das in Wasser suspendirte Dreifach-Schwefeläthyl vorsichtig mit rauchender Salpetersäure, so erhält man unter gleichzeitiger Bildung von *Aethylsulfonsäure* genau das dritte Schwefelatom als Schwefelsäure, und empfiehlt es sich daher, zur Darstellung von Aethylsulfonsäure geradezu das durch Destillation von Schwefelleber mit Äthylschwefels. Kalium erhaltene Gemenge zu benutzen. Durch sehr langes Schütteln mit wässeriger Kalilauge läßt sich das dritte Schwefelatom vollständig wegnehmen, dagegen scheint alkoholische Kalilauge anders einzuwirken. Beim Erhitzen mit Cyankalium bildet sich Schwefelcyankalium und Zweifach-Schwefeläthyl. Viele Metallsalze wirken unter Abscheidung von Schwefelmetall ein. Silberoxyd erzeugt unter Bildung von Schwefelsilber und metallischem Silber Schwefelsäure und Aethylsulfonsäure. Essigs. Silber wirkt, indem Essigsäure frei wird, in analoger Weise. Dreifach-Schwefeläthyl und Mercaptan setzen sich selbst bei dreitägigem Erhitzen auf 150° nicht nach der Gleichung :



um.

W. Kriwaxin (1) hat Versuche angestellt, um zu entscheiden, ob dem *Aethylen* die Formel  $\text{CH}_2.\text{CH}_2$  oder  $6\text{H}_2.6\text{H}$  zukomme. Je nach diesen Formeln erhält man

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 264; im Ausz. Chem. Soc. J. [9] 9, 1027; Chem. Centr. 1871, 565.

das *saltes Glycol* die Structur  $\text{GH}_2(\text{OH})\cdot\text{GH}_2\text{Cl}$  oder  $\text{GHCl}(\text{OH})$  und durch Oxydation desselben muß im ren Falle Monochloressigsäure, im letzteren Chloracetyl sonst ein von Chloressigsäure verschiedenes Product ehen. Kriwaxin erhielt bei der Oxydation des . Glycols mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure chloressigsäure neben einer anderen Säure, welche nicht Glyoxylsäure war.

W. Kriwaxin (1) hat die Versuche von Carius (2) die *Einwirkung von Wasser auf Aethylenbromid* erhält und gelang es Ihm dabei nicht, in dem Reac-product Aldehyd nachzuweisen. Dafs sich jedoch zu- Aldehyd bildet, der aber durch den entstandenen wasserstoff in Condensationsproducte umgewandelt hält Kriwaxin für wahrscheinlich. Zur Nachwei- dieser Condensationsproducte wurde die Flüssigkeit erhält destillirt, wobei stets die ersten Destillate auf- gen und weiter destillirt wurden. Aus der erhaltenen rigen Flüssigkeit schied Natriumsulfat eine kleine e Oel ab, das bei 105 bis 120° übergang; Aethylen- id verblieb hierbei als Rückstand. Das Destillat be- einen scharfen Geruch, reducirte Silberoxyd mit Spie- dung, indem zugleich ein in Warzen krystallisirendes rsalz in Lösung ging, dessen Menge jedoch zur re nicht ausreichte.

N. Wolters (3) theilte Beobachtungen über *Aethy- chlorid* mit. Aus dem durch Einwirkung von Chlor Chloräthyl entstehenden Product, das kein dreifach- ortes Chloräthyl (4) enthielt, konnte durch fractionirte llation das Aethylidenchlorid nicht rein erhalten wer- wohl aber durch Erwärmen mit Quecksilber, wodurch

) Zeitschr. Chem. 1871, 267; Chem. Centr. 1871, 565; Chem. [2] 10, 1027. — (2) Jahresber. f. 1864, 482. — (3) J. pr. Chem. 57; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 565; Bull. soc. chim. [2] 10, — (4) Vgl. diesen Bericht S. 383.

das Chloräthyl schon bei gewöhnlicher Temperatur in Diäthyl verwandelt wird. Das Aethylidenchlorid siedet bei  $64^{\circ}$ . Es gelang nicht, ein Chloratom durch Hydroxyl zu ersetzen. Beim Erwärmen mit Silberoxyd bildete sich unter Reduction des Oxyds essigs. Silber und auch beim Erwärmen mit Kalilauge entstand etwas essigs. Salz, wahrscheinlich in Folge von Oxydation des gebildeten Aldehyds durch den Sauerstoff der Luft. Bei Einwirkung von Sulfhydraten und Monosulfiden von Kalium und Natrium entsteht Sulfaldehyd, in ersterem Falle unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Erhitzt man Aethylidenchlorid mit essigs. Blei auf 150 bis  $160^{\circ}$ , so bilden sich Aether, von denen einer in Krystallen erhalten wurde.

E. Paterno und G. Pisati (1) haben *Aethylidenbromür*  $\text{GH}_3\cdot\text{GHBr}_2$  durch Einwirkung von Chlorbromphosphor  $\text{PCl}_2\text{Br}_2$  auf Aldehyd erhalten. Es siedet bei 110 bis  $112^{\circ}$  und ist wahrscheinlich identisch mit gebromtem Aethylbromid, aber verschieden von der von Wurtz und Frapoli (2) aus Aldehyd und Phosphorpentabromid erhaltenen Verbindung, welche vielleicht Diäthylidenoxybromür war.

Aethyliden-  
bromür.

P. Champion (3) verwendet zur Darstellung des schon von Henry (4) beschriebenen *Glycol-Dinitrins* (*Nitroglycol*) auf 42 g Glycol 100 g rauchende Salpetersäure und 200 g 66grädige Schwefelsäure; die Ausbeute beträgt 200 bis 210 g. Die Temperatur darf während der Darstellung, die ganz wie die des Nitroglycerins geschieht, nicht über  $30^{\circ}$  steigen. Es ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von süßlichem Geruch, die sich bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig, dagegen beträchtlich bei

Glycol-  
Dinitrin.

(1) Gazz. chim. ital. 1871, 596; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 289. — (2) Jahresber. f. 1858, 280. — (3) Compt. rend. 72, 571; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 469; Zeitschr. Chem. 1871, 611; Chem. Soc. J. [2] 9, 1086. — (4) Jahresber. f. 1870 424.

100° verflüchtigt. Auf einer heißen Platte giebt es bei 230° gelbe Dämpfe aus, geht bei 295° in den sphäroidalen Zustand über, kann aber auf diese Weise nicht zum Detoniren gebracht werden. Erstarrt nicht bei  $-15^{\circ}$ , detonirt durch Schlag, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol. Spec. Gew. = 1.48. Es ist giftig. Durch siedende Kalilauge wird es zu Glycol und Kaliumnitrat zersetzt.

Aethylensul-  
föglycoläther.

F. Ewerlöf (1) hat einige Aether des Aethylensulfoglycols aus Aethylenbromid und Natriummercaptid dargestellt. *Aethylenschwefelmethyl*  $C_2H_4(SGH_3)_2$  ist eine bei 183° siedende Flüssigkeit. Rauchende Salpetersäure scheint damit ein Nitrat des Methyläthylensulfins zu geben. *Aethylenschwefeläthyl*  $C_2H_4(SG_2H_5)_2$ ; Siedepunkt 210 bis 213°. Salpetersäure giebt damit die Verbindung  $C_2H_4(S\Theta.C_2H_5)_2$ , welche glänzende, bei etwa 170° schmelzende Krystallschuppen bildet. *Aethylenschwefelamyl*  $C_2H_4(SG_5H_{11})_2$  siedet bei 245 bis 255° und liefert mit Salpetersäure die Verbindung  $C_2H_4(S\Theta.C_5H_{11})_2$ , die in dünnen, in Wasser schwerlöslichen, bei 140 bis 150° schmelzenden Tafeln krystallisiert. *Aethylenschwefelphenyl*  $C_2H_4(SC_6H_5)_2$  bildet bei 65° schmelzende, in Wasser unlösliche weisse Nadeln. Bei Oxydation desselben mit Chromsäure wurde *Phenyläthylensulfon*  $C_2H_4(S\Theta_2.C_6H_5)$  erhalten. Brom gab damit eine in Nadeln krystallisirende Substanz, die der Formel  $C_2H_4(SBr_2.C_6H_5)$  zu entsprechen scheint.

Acetylen (und  
Allylen).

Bezüglich der theoretischen Bemerkungen von E. Carstanjen (2) über *Acetylen* und *Allylen* müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Acetylen-  
kupfer gegen  
Aethylen-  
jodür.

E. Carstanjen und A. Schertel (3) haben versucht, durch *Einwirkung von Aethylenjodür auf Acetylen-*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 716 (Corr.); Chem. Soc. J. [2] 9, 1189.  
— (2) J. pr. Chem. [2] 4, 419; im Auss. Chem. Centr. 1872, 52. —  
(3) J. pr. Chem. [2] 4, 47; im Auss. Chem. Centr. 1871, 445; Bull. soc. chim. [2] 16, 278; Chem. Soc. J. [2] 9, 908.

*kupfer* einen dem Benzol isomeren Kohlenwasserstoff darzustellen, erhielten aber bei 5 bis 6stündigem Erhitzen von in Aether suspendirtem Acetylenkupfer mit einem kleinen Ueberschufs von Aethylenjodür auf 85 bis 95° neben Jodkupfer und einer gröfseren Menge eines mit leuchtender Flamme brennenden Gases einen jodhaltigen Körper, der beim Verdunsten des Aethers in concentrisch gruppirten breiten Prismen auskrystallisirt und sich aus heifser alkoholischer Lösung in hellgelben, stark glänzenden Prismen wieder absetzt. Er verflüchtigt sich unzersetzt beim raschen Erhitzen in Gestalt weißer Dämpfe, ohne vorher zu schmelzen, wird durch ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure in der Kälte nicht verändert, aber von letzterer beim Erhitzen zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst. Beim Erhitzen mit Kalk tritt ein äußerst intensiver, lauchartiger Geruch auf, welcher sehr von dem des Acetylens verschieden ist.

K. Hoch und H. Kolbe (1) machten Mittheilung über neue *Derivate von Chlorkohlenstoffen*. Aus Dinitrochlorkohlenstoff (2) konnte durch Reductionsmittel die entsprechende Amidoverbindung nicht erhalten werden. Beim Eintragen von Dinitrochlorkohlenstoff in eine sehr concentrirte Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol tritt unter heftiger Einwirkung tief eingreifende Zersetzung ein, mäßigt man aber die Einwirkung durch Anwendung von mäßig concentrirter alkoholischer Kalilauge, die mit einer geringen Menge von Wasser versetzt ist, vermeidet Erwärmung und einen Ueberschufs von Alkohol, so erhält man, namentlich rasch beim Schütteln, eine licht weingelbe Lösung, aus der sich manchmal ölige Tröpfchen ausscheiden, die durch Wasser wieder gelöst werden. Durch Verdampfen erhält man neben Chlorkalium lange prismatische

Derivate von  
Dinitrochlor-  
kohlenstoff  
und von Per-  
chlorkäthan.

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 60; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] 103, 281; Chem. Centr. 1871, 565; Chem. Soc. J. [2] 9, 900. — (2) Jahresber. f. 1869, 246.

Krystalle, die durch Umkrystallisiren rein erhalten werden und der Formel  $(\text{CCl}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{OK}$  entsprechen. — Der dem Dinitrochlorkohlenstoff analog zusammengesetzte feste Chlorkohlenstoff liefert bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge gleichfalls Chorkalium und ein in Nadeln krystallisirendes Kalisalz, welches vielleicht nach der Formel  $\text{CCl}_3\left\{\begin{array}{l} \text{CCl}_3 \\ \text{Cl}_2 \end{array}\right\}\text{COK}$  zusammengesetzt ist.

Isopropyl-  
chlorür gegen  
Chlor.

Bei Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht auf mit Eis gekühltes Isopropylchlorür (1) entstehen, nach C. Friedel und R. D. Silva (2), als Hauptproducte der Reaction zwei isomere Verbindungen  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}_2$ : *Methylchloracetol* (Siedep.  $70^\circ$ ) und *Propylenchlorür* (Siedep.  $96^\circ$ ). Die Menge des ersteren ist überwiegend, aber bei Anwesenheit einer Spur Jod bildet sich mehr Propylenchlorür. Beim Erhitzen von Isopropylchlorür mit trockenem Chlorjod tritt erst bei  $120^\circ$  eine Reaction ein und bildet sich neben geringen Mengen jodirter und höher chlorirter Producte nur Propylenchlorür, aber kein Methylchloracetol.

Bei mehrtägigem Erhitzen von Methylchloracetol, Aether und benzoës. Silber, Waschen der ätherischen Flüssigkeit mit Kali zur Entfernung von etwas gebildeter Benzoësäure und Verdunsten des Aethers erhält man schöne monokline Krystalle der Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{-CH}_3$ , welche Oppenheim (3) durch Einwirkung von Chlorpropylenjodhydrat auf dasselbe Salz darstellte. Propylenchlorür bleibt bei gleicher Behandlung grösstentheils unverändert. Wenn sich zweifach-benzoës. Propylen  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2$  hierbei gebildet hätte, so würde es sich als zähe Flüssigkeit gefunden haben und nicht, wie

(1) Das Isopropylchlorür wurde durch mehrstündiges Erhitzen von Isopropyljodür mit Quecksilberchlorid im Wasserbade dargestellt. Es wurde so ein sehr reines, bei  $86^\circ$  siedendes Product erhalten. Das Jodür war theils aus Glycerin, theils mittelst Isopropylalkohol (aus Aceton) dargestellt. Beide gaben gleiche Resultate. — (2) Compt. rend. 73, 1879; im Auss. Instit. 1871, 127. — (3) Jahresber. f. 1867, 570.

schönen, mit benzoës. Aethylen isooctas bei Einwirkung von Brom aufbende *Propylenbromür* liefert mit *dreifach-benzoës. Propylen* als eine Substanz, die von 12 bis 14 mm bei 240° siedet und in Berührung mit Krystallen krystallisirt, noch in einer Kältemischung und Kochsalz erstarrt. Diese *Propylenbromür*, das aus Propylen ausgearbeitet, mit demselben Resultate wiederholt, wahrscheinlich, daß das von Mayer als Amylalkohol dargestellte Propylenbromür von Aethylenbromür enthielt und benzoës. Aethylen lieferte.

(2) schildert ausführlich die Art der Gewinnung, nach der von Ihm (3) mit fractionirten Destillation aus einem Gemisch aus Propyl- und Isobutylalkohol den Propyl- und Isobutylalkohol abzuscheiden. Zur Gewinnung geht es sich nicht, das käufliche zu verwenden; besser ist es, dazu fuselhaltigen zu setzen. Zeigt das bei der Spiritus-Product nach dem „Brechen“ am Ende etwa 71 Gewichtsprocente, so durch lang fortgesetzte fractionirte Destillation reinen *Isobutylalkohol*. Bei 1 mm Druck reducirte Siedepunkt 19°. Spec. Gew. bei 18° = 0.8003. optisch-inactive Flüssigkeit, die nur schwach wachen, an Fusel erinnernden Geruch hat. Th. Wasser löst und in 10 Th. *Normaler Butylalkohol* konnte

Propyl- und Isobutylalkohol, Hinderung.

39. — (2) In der S. 40 angeführten und Behandlung. — (3) Dieser Bericht S. 40.



in dem angewandten Product nicht aufgefunden werden. Aus den den Propylalkohol enthaltenden Fractionen wurde durch Ueberführen in Jodür und Destilliren reines Propyljodür und Butyljodür erhalten. Zur Darstellung derselben ist es nicht zweckmäfsig, das Gemenge der Alkohole von vornherein in Jodüre zu verwandeln; besser ist es, durch Destillation erst Alkohole vom Siedepunkt 94 bis 100° und 105 bis 110° abzuscheiden und diese dann in Jodüre überzuführen. Werden nämlich die Jodüre allzulang fractionirt, so stehen die erhaltenen Mengen reiner Jodüre nicht im Verhältnifs zum Verlust durch Verdunstung und zum Zeitaufwand. — Der corr. und auf 760 mm Druck reducirte Siedepunkt des reinen *Propyljodürs* liegt bei 102·25°. Spec. Gew. bei 16° = 1·7472. Der (corr. und red.) Siedepunkt des reinen *Isobutyljodürs* liegt bei 120·57°; nach einer anderen Bestimmung bei 120·63°. Spec. Gew. bei 19·5° = 1·6081.

Glycerin,  
Siedepunkt.

Nach Th. Bolas (1) siedet *Glycerin* unzersetzt unter einem Druck von 12·5 mm bei 179·5°, unter einem Druck von 50 mm bei 210°. Es zieht aus der Luft bis zu 50 Proc. Wasser an.

Lösungsfähig-  
keit des Gly-  
cerins.

Klever (2) hat die Löslichkeit einiger gebräuchlicher Medicamente in Glycerin bestimmt.

Glycerin  
gegen Chlor-  
calcium.

E. Linnemann (3) hat die *Einwirkung von Chlorcalcium auf Glycerin* näher untersucht. Es wurden je 100 g bei 190° eingedicktes Glycerin mit 75 g gröblich gepulvertem trockenem porösem Chlorcalcium der Destillation unterworfen. Unter starkem Schäumen entwickelte sich von gasförmigen Producten nur etwas Kohlenoxyd. Das aus je 300 g Glycerin erhaltene wässerige Destillat sammt aufschwim-

(1) Chem. Soc. J. [2] 84; Chem. News 33, 115; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 218; Pharm. J. Trans. [3] 1, 794; Chem. Centr. 1871, 243; Bull. soc. chim. [2] 15, 233. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 1, 763; Monit. Scientif. [3] 1, 687. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 63, 673.

60 g krystallisirtem Natriumsulfat <sup>Glycerin gegen Chlorcalcium.</sup> obald sich abscheidendes Wasser mit Vorlage gewechselt, das Oel mit und aus dem wässerigen Destillat msulfat noch mehr von dem Oele Glycerin wurden etwa 11 g Oel tionirten Destillation bis 300° über- 10° war ein Gemenge von *Acrolein*, m. Zunächst wurde das Acrolein stört, worauf Propylaldehyd und carbonat frei gemacht werden len Propylaldehyd mittelst Silber- überführte, blieb das Aceton un- n 70 bis 110° enthielt *Allylalko-* siedende Producte. Durch Schüt- sung von Natriumdisulfit, Abheben selben mit dem doppelten Volum icht gelösten Oeles und Abscheiden wurde der Allylalkohol isolirt. Bei öher siedenden Portionen erhielten . v. Zotta (1) durch fractionirte nge eine bei 180 bis 190° über- elche sich als ein Gemenge von r erwies, den Linnemann und ler  $C_6H_{10}O_2$  halten. Zur Abschei- e die Fraction 180 bis 190° mit glichst concentrirter Kalilauge ge- a  $\frac{1}{2}$  löste, die Lösung nach dem sfelsäure destillirt und das Destil- chaften einer concentrirten wässe- fa, mit Pottasche versetzt. Das ine Phenol wurde mit Salpeter-

Pikrinsäure übergeführt und deren durch Um-  
 iren leicht rein zu erhaltendes Kalisalz analysirt.  
 ge des erhaltenen Phenols war sehr gering. Aus  
 Kalilauge unlöslichen Theil der Fraction 180 bis  
 rde nach dem Entwässern durch Pottasche und  
 ren der *Glycerinäther*  $C_8H_{10}O_2$  als eine farblose,  
 169 und 173° siedende, etwas dickliche, nament-  
 Erhitzen nach Krausemünze riechende, in 20 Thei-  
 ser fast vollständig lösliche Flüssigkeit erhalten.  
 ndigem Erhitzen mit Wasser auf 160° ging dieser  
 n Glycerin über, ohne daß dabei die Bildung von  
 hol hätte nachgewiesen werden können. Bei ge-  
 Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salz-  
 eim Erhitzen mit etwas Chlorzink oder Chlorcalc-  
 t der Geruch nach Aldehyd auf und das Destillat  
 ammoniakalische Silberlösung. Beim Erhitzen mit  
 rter Kalilauge bildet sich neben flüchtigen Säuren  
 welches deutlich durch Geruch und Farbenreaction  
 rkalk erkannt wurde, welche letztere Reaction die  
 liche Substanz nicht zeigt. Linnemann und  
 a fanden, daß der von Tollens (1) als Monally-  
 riebene Körper im Wesentlichen mit dem Glycerin-  
 ntisch ist. Das durch fractionirte Destillation des  
 holrückstandes erhaltene „Monallylin“ von Tollens  
 schen 180 und 190° über, zeigte keine Phenolreac-  
 beim Erhitzen mit Wasser Glycerin, ohne daß  
 Bildung von Allylalkohol hätte constatirt werden  
 lieferte mit concentrirter Kalilauge Phenol und  
 lte bei gelindem Erwärmen mit verdünnten Säuren  
 orzink neben etwas Acrolein einen Aldehyd, aus  
 ch Behandlung mit Silberoxyd ein Silbersalz ge-  
 wurde, das 60-15 Proc. Silber enthielt. Es ist  
 im höchsten Grade wahrscheinlich, daß dieser

Aldehyd Propylaldehyd war. Die Bildung von aus Glycerinäther liefse sich durch einfachen Wassertritt erklären :



Auch H. v. Gegerfelt (1) erhielt durch Destillation des Glycerins, welches bei der Bereitung von Allyl in der Retorte zurückbleibt, eine Verbindung, deren Analyse zu der Formel  $C_6H_{10}O_2$  führte. Dieser Körper verkohlt nicht beim Erhitzen und giebt ein braunes Oel, aus dem Pottasche eine zwischen 160 und 280° gehende Flüssigkeit abscheidet, deren Siedepunkt bei nochmaliger Destillation sich bedeutend erniedrigt. Es schied sich eine zwischen 170 und 172° siedende, etwas dickliche, mit Alkohol und mit Aether in jedem Verhältniß mischbare, in etwa dem gleichen Volumen lösliche Flüssigkeit von obiger Zusammensetzung ab. Die wässrige Lösung trübte sich auf weiteren Zusatz von Wasser. Spec. Gew. bei 18° = 1.0907. v. Gegerfelt hält es für wahrscheinlich, daß dieser Körper identisch mit dem Glycerinäther von Linnemann und v. Zottewitz sei.

L. Henry (2) machte Mittheilung über Glycidverbindungen. Er beobachtete, daß die beiden *Dichlorhydrine*  $CH_2Cl-CHBr-CH_2Cl$  und  $CH_2Cl-CHCl-CH_2Cl$ , welche durch Einwirkung von  $PCl_5$  auf Chlorobromhydrin und von  $PBr_5$  auf Dichlorhydrin erhalten werden, so wie die Propylenchlorobromsäure (3), bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften identisch sind. — Das *Jodhydrin*  $C_3H_5Cl_2J$  (4) bildet sich bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Chlorojodhydrin  $C_3H_5ClJ$ .

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 919. — (2) Deutsch. Ber. 1871, 701; im Ausg. Chem. Centr. 1871, 659; Bull. soc. chim., 295; Chem. Soc. J. [2] 3, 907. — (3) Vgl. diesen Bericht — (4) Jahresber. f. 1865, 492.



von ätherischem, stechendem Geruch; sein Dampf reizt zu Thränen. Spec. Gew. bei  $8^{\circ} = 1.258$ .

Zur *Darstellung von Dichlorhydrin* empfiehlt L. Henry (1) das von Re b o u l (2) modificirte Verfahren von Ber t h e l o t (3). Man sättigt ein Gemenge von zwei l Glycerin (das so lange erhitzt wurde, bis das Thermometer  $170^{\circ}$  zeigte) und 1200 cbcm Eisessig mit trockenem Chlorwasserstoffgas, destillirt und vermischt die bei  $180$  bis  $220^{\circ}$  übergehende Portion mit dem Product, welches sich aus dem bei  $140$  bis  $180^{\circ}$  siedenden Theil auf Zusatz von Soda ausscheidet. 3600 cbcm auf diese Weise dargestelltes rohes Dichlorhydrin liefern mit Aetzkali ungefähr 2200 g rohes Epichlorhydrin, woraus man beim Destilliren 1200 bis 1300 g reines Epichlorhydrin und 650 cbcm unverändertes Dichlorhydrin erhält. Aus ersterem erhält man mittelst Chlorwasserstoff ungefähr 1700 g reines Dichlorhydrin.

Dichlor-  
hydrin

W. M a r k o w n i k o w (4) machte die vorläufige Mittheilung, daß (aus Epichlorhydrin mittelst Salzsäure bereitetes) *Dichlorhydrin* bei Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure *Dichloraceton* (5) liefert, wonach sich für das Dichlorhydrin die Formel  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  ergibt (6).

E. v. G o r u p - B e s a n e z (7) theilt zur Warnung einen Fall mit, in welchem durch *rasches* Erhitzen von etwa zehn Tropfen *Nitroglycerin* in einem eisernen Kesselchen eine furchtbare Explosion erfolgte.

Nitroglycerin,  
Explosion.

(1) In der S. 401 mitgetheilten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1860, 456. — (3) Jahresber. f. 1853, 455. — (4) Zeitschr. Chem. 1871, 270; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 567; Chem. Soc. J. [2] 9, 1028. — (5) Vgl. die in dies. Ber. unter „Acetone“ angef. Abh. v. Glutz u. Fischer. — (6) Kommt etwas Epichlorhydrin oder Dichloraceton an den Finger, so stellt sich nach einigen Stunden ein heftiges Zucken ein, das sich bald über alle Finger erstreckt. Letztere schwellen dann stark an und verschwinden diese Erscheinungen erst nach einigen Monaten. — (7) Ann. Chem. Pharm. 1857, 289; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 219; Chem. Centr. 1871, 259; Chem. Soc. J. [2] 9, 347.



*Chlorpropylen*  $C_3H_4Cl_2$  vom Siedepunkt  
 es vereinigt sich im diffusen Licht mit  
*Brompropan*  $C_3H_7Cl_2Br$ , das bei 200 bis  
 Erhitzen von Dichlorpropylen mit alko-  
 100° entsteht eine bei 110° siedende  
 $\Theta C_3H_5$ ), welcher Natriumamalgam beim  
 entzieht. Bei Einwirkung von Chlor  
 hellem diffusem Licht auf Monochlor-  
 als Hauptproduct eine mit dem Tri-  
 bei 122 bis 126° siedende Verbindung  
 opylen dargestelltes Monochlorpropylen  
 eben Weise und ist demnach mit dem  
 an identisch.

(2) hat Versuche angestellt, die Struc-  
 ihm (3) erhaltenen *Chlorjodpropylen*  
 in. Bei Einwirkung von Silberoxyd  
 Körper, die alle Chlor und Jod enthal-  
 liren schwer zu trennen sind. Jod-  
*propylenchlorhydrin*  $C_3H_7Cl\Theta$  selbst beim  
 er Jodwasserstoffentwicklung ein, und  
 das nach dem Waschen und Entwä-  
 ciren schon bei 40 bis 50° unter Abgabe  
 Jodwasserstoff zersetzt. Bei 80 bis  
 Hälfte der Flüssigkeit über, dann tritt  
 erbleibt ein dicker Syrup, wahrschein-  
 licher der Chlor- und Bromhydrine.  
 ist *Isopropyljodid*. Wird das Roh-  
 n Druck von 50 bis 60 mm destillirt,  
 lfte bei 30 bis 40° über, doch tritt fort-  
 Jodwasserstoff auf und wird ebenfalls  
 det. Bei Einwirkung von concen-

Chlorjod-  
 propylen.

von Zeit zu Zeit destillirt und das unter 50  
 Neuem mit Chlor behandelt. — (2) Zeitschr.  
 sa. Chem. Centr. 1871, 566. — (3) Jahresber.



trirter alkoholischer Kalilösung auf Chlorjod, det sich gechlortes Propylen, das mit dem v dargestellten identisch ist, woraus S o r daß dem Chlorjodpropylen die Formel ( zukomme.

Trichlorallyl  
gegen Chlor.

A. Oppenheim (3) untersuchte die Chlor auf Trichlorallyl  $C_3H_3Cl_3$ . Es wur lang bei Sonnenschein in mit Jod versetzt unter Erwärmen trockenes Chlorgas eingele tion verlief sehr langsam und schied sic kleine Menge von Perchlormethan  $CH_3Cl$  in Die Flüssigkeit siedete bei nachheriger : wenig oberhalb des Siedepunktes des Trich ohne daß ein constant höher siedendes Pr gewinnen gewesen wäre.

Jodallyl-  
quecksilber.

Nach Oppenheim ist es vortheilhaft stellung des Jodallylquecksilbers (4) des gleiches Volum Alkohol zuzusetzen. Das silber löst sich in Aceton und in warmem stoff ziemlich reichlich auf. 100 Th. Sch von  $49^\circ$  lösen 18.7 Th. der Verbindung. sirt in weissen Schuppen, die auch bei Licht ordentlich leicht gelb werden. Bei nochmal in Schwefelkohlenstoff erhielt Oppenheim Rückstand, der 75.66 Proc. Quecksilber u Jod enthielt und somit in der Zusammense der gelben Verbindung  $3 HgO \cdot HgJ_2$  (5) Phosphortribromid, Acetylchlorid und Ben ken auch beim Erhitzen auf Jodallylqueck

(1) Jahresber. f. 1868, 494. — (2) Jahresber. (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 669; im Ausz. 669; Bull. soc. chim. [2] 18, 292; Chem. Soc. (4) Jahresber. f. 1855, 619; f. 1865, 816. — (5) G Chemie, 4. Aufl., 3, 503.

Mit Zinkäthyl in ätherischer Lösung reagirt es schon in der Kälte sehr energisch nach der Gleichung :



Dabei entwickelt sich nur wenig Gas. Ueberschüssige Cyankaliumlösung wirkt in der Kälte rasch im Sinne der Gleichung :



ein. Bei nachheriger Destillation geht mit Wasserdämpfen das *Diallyl* über, das durch festes Kaliumcarbonat vollständig abgeschieden wird. Nebenher bilden sich zwei *Quecksilberverbindungen des Allyls*, von denen die eine flüssig ist und explodirt, wenn man bei der Fractionirung des Diallyls nicht rechtzeitig inne hält. Sie greifen die Haut empfindlich an, ohne daß dies sofort bemerklich würde; es vergehen sechs bis acht Stunden, bevor sich schmerzhaft Blasen bilden. Oppenheim erhielt an Diallyl  $\frac{2}{3}$  der theoretischen Menge.

Fr. Geromont<sup>(1)</sup> machte Mittheilung über die *Ein-<sup>Allyl</sup>wirkung von Bromwasserstoffsäure auf Allylbromür*. Beim Erhitzen von Allylbromür mit sehr concentrirter Bromwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 100° tritt eine Vereinigung beider in wenigen Minuten ein und erhält man aus dem auf bekannte Weise behandelten Reactionsproduct durch sehr häufiges Fractioniren zwei isomere Verbindungen, von denen die eine das bekannte *Propylenbromür*  $\text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_2\text{Br}$  ist. Von der anderen nimmt Geromont an, daß ihr die Formel  $\text{CH}_3\text{Br-CH}_2\text{-CH}_2\text{Br}$  zukomme und bezeichnet sie demnach als *Trimethylenbromür*. Die Menge desselben beträgt etwa  $\frac{2}{3}$  des Ganzen. Das reine Trimethylenbromür siedet bei 719 mm Druck constant bei 160 bis 163° (nicht corrigirt); das spec. Gew.

(1) Ann. Chem. Pharm. 1859, 369; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 548; im Auss. Chem. Centr. 1871, 484; Zeitschr. Chem. 1871, 353; Bull. soc. chim. [2] 18, 118; Chem. Soc. J. [2] 9, 697.

bei  $0^{\circ} = 2.0177$ . Während das Propylenbromür bei Wirkung von überschüssigem alkoholischem Kali Allyl erzeugt, giebt das Trimethylenbromür damit nur *Allyläthyl*. Mit essigs. Silber bei Gegenwart von Eisessig liefert Trimethylenbromür den *Essigsäure-Trimethylenäther* farblose, äusserst schwach aber angenehm riechende, in Wasser untersinkende Flüssigkeit, welche bei einem Druck 717 mm constant bei  $203$  bis  $205^{\circ}$  (nicht corrigirt) siedet. Durch Verseifen desselben mit Barythydrat erhält man das *Trimethylenglycol* (Alkohol der Aethylenmilchsäure resp. Malonsäure) als eine dicke, süß schmeckende, vorläufiger Beobachtung zwischen  $208$  und  $218^{\circ}$  siedende Flüssigkeit.

*Jodallyl* verbindet sich nach W. Sorokin (1) nicht mit Chlorwasserstoff.

A. Rinne und B. Tollens (2) erhielten bei der Oxydation des *Allylalkohols* mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure hauptsächlich Ameisensäure und nur geringe Mengen einer anderen flüchtigen Säure, welche vielleicht Essigsäure war. Essigsäure bildete sich dabei bestimmt nicht.

G. Münder und B. Tollens (3) haben das *Allylchlorür* (Siedepunkt  $182^{\circ}$ ) in das isomere *Dichlorhydrin* übergeführt (4), indem Sie aus ersterem mit Kali  $115$  bis  $118^{\circ}$  siedendes Epichlorhydrin darstellten und dieses mit Salzsäure in völlig bei  $172$  bis  $174^{\circ}$  siedendes Dichlorhydrin umwandelten.

Nach A. Vollrath (5) enthält das Oel der Wurzel *Reseda odorata* als wesentlichen Bestandtheil Senföl.

1) In der S. 405 mitgetheilten Abhandlung. — (2) Ann. Chem. n. 155, 110; Zeitschr. Chem. 1871, 250; im Ausz. Deutsch. ch. Ber. 1871, 681; Bull. soc. chim. [2] 18, 112; Chem. Centr. 1871, — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 252; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 681; Chem. Centr. 1871, 499. — (4) Vgl. die Ueberführung von Epichlorhydrin in Allylalkoholchlorür, Jahresber. f. 1870, 478. — (5) Arch. n. [2] 14, 156; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 790.

n  $C_3H_5J_2$  liefert nach W. Soro-<sup>Jodwasser-  
stoffe. Alkylen  
gegen Silber-  
oxyd.</sup> mit feuchtem Silberoxyd Aceton,<sup>er die Formel  $CH_3.C.CH_3$  oder</sup>

nd O. Kretschmer (2) haben<sup>Propargyl-  
äther.</sup>

}(3) näher untersucht. Zur Dar-  
sich das Tribromallyl besser als  
. wegen der grösseren Ausbeute,  
en Zersetzung der gechlorten  
endung der ersteren Verbindung  
wendung der letzteren 7 Stunden  
koholischem Kali, welches zwar  
ber nur so viel Alkohol enthält,  
s Kali's in der Siedehitze eben  
er Destillation findet sich der  
sten Destillaten angehäuft. Da  
ethers in grösseren Mengen von  
eben später folgende Destillate,  
er enthaltend, mit Silberlösung  
r; destillirt man aber solchen  
erden die ersten Destillate durch  
ich Wasser und überschüssige  
lern die Fällung namentlich bei  
ak. Zur Prüfung auf Propargyl-  
entrierte, nicht mit Ammoniak ver-  
nitrat zur alkoholischen Lösung  
zu. Im Filtrat von der sich  
en Silberverbindung, welche sich  
waschen läßt, giebt Ammoniak  
weisse, amorphe Fällung von

alten Abhandlung. — (2) Ann. Chem.  
Chem. Centr. 1871, 607; Chem. Soc. J.  
1864, 494; f. 1865, 496; f. 1866, 526;

opargyläther. Aus dem Umstande, daß sich der Äther mit großer Leichtigkeit in verdünntem Alkohol löst und solche verdünnte Lösungen mit Silber- und Kupfer-Niederschlag liefern, erklärt es sich, warum Mann (1) unter den bei Einwirkung von alkoholischen Kali auf Trichlorhydrin entstehenden Producten opargyläther nicht nachzuweisen vermochte. Nach Mann und Kretschmer bildet sich Propargyläther aus Dichlorglycid  $C_3H_4Cl_2$  und Allylendibromid (2) beim Kochen mit alkoholischem Kali. Zur Reinigung desselben übergießt man seine krystallisirte Verbindung mit Ammoniak, wobei sie in eine amorphe Verbindung übergeht, zersetzt den ausgewaschenen Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure und destillirt den Aether ab. Nach Trocknen mit Chlorcalcium und erneuter Destillation erhält man ihn als eine leichte, bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, welche in allen Verhältnissen in Alkohol, etwas in Wasser löslich ist. Der Siedepunkt des (alkohol enthaltenden) Aethers liegt bei  $80^\circ$ . Bei der Dichtebestimmung wurden die Zahlen 41.77 und 41.81 auf Wasserstoff = 2 gefunden (berechnet 42.0). Er reagirt unter Zischen auf den Aether. Läßt man es durch einen Capillarheber zufließen, so bildet sich die Verbindung  $C_3H_3Br_2 \cdot C_2H_5$ , welche von Natriumamalgam in verdünnter Lösung nicht verändert, in alkoholischer Lösung wieder in Propargyläther übergeführt wird. Die Silber-Verbindung des Aethers besitzt die Zusammensetzung  $2(C_3H_3Ag \cdot C_2H_5) + AgNO_3$ . Bei Einwirkung von Ammoniak spaltet sich Silbernitrat ab und es bleibt eine amorphe Verbindung. Beim Versetzen einer

Monatssber. f. 1866, 525. — (2) Zur Darstellung desselben wurde Silber mit verdünnter Schwefelsäure entwickelter Allylen in Gegenwart von Brom in Schwefelkohlenstoff eingeleitet; daneben bildet sich selbst bei bedeutendem Ueberschuß von Brom eine furchtbar wahrscheinlich schwefelhaltige Substanz.

ig von Propargyläther mit einer ammo-  
 g von Chlorsilber fällt ein weißer,  
 ; von der Zusammensetzung  $2(C_3H_3Ag)$ .  
 us, der an Ammoniak nach und nach  
 und durch Salpetersäure in Propargyl-  
 ber zersetzt wird, während Silber in  
 ie *Kupferverbindung*  $(C_3H_3 \cdot \Theta C_3H_3)_2Cu$ ,  
 ung mit ammoniakalischer Kupferchlörür-  
 er, gelber Niederschlag. Aus Kupfer-  
 auch ohne Ammoniak eine amorphe,  
 chte Kupferverbindung. Liebermann  
 r theilen Ihre Ansicht über die Con-  
 genannten Verbindungen mit, discutiren  
 us (1) angeregte Frage bezüglich der  
 s *Silbers* und sprechen sich gegen die  
 helot (2) aus, daß in den *Metallver-*  
*cetylene* und *Allylene* eigenthümliche  
 altige Radicale (Cuproacetyl, Argent-  
 nehmen seien, welche in Oxyde, Chloride  
 en. Bezüglich dieser Darlegungen  
 Abhandlung verweisen.

 Propargyl-  
äther.

id A. Rossi (3) haben Ihre Untersuchung  
 rungsbutterssäure dargestellten *normalen*  
 un ausführlicher veröffentlicht. Wie  
 stellten Sie durch Erhitzen eines Ge-  
 . und ameisens. Calcium Butyraldehyd (5)

 Normaler  
Butylalkohol.

1. 337. — (2) Jahresber. f. 1866, 510. — (3) Gazz.  
 ann. Chem. Pharm. 250, 127; im Ausz. Zeitschr.  
 . soc. chim. [2] 20, 115; Chem. Soc. J. [2] 2,  
 : 1869, 361; vgl. Saytseff, Jahresber. f. 1870,  
 ein bei 100° getrocknetes Gemisch gleicher Ge-  
 rs. und ameisens. Kalk in kleinen Portionen (zu  
 0 Minuten lang von unten und von den Seiten  
 erhitzt und das zwischen 50 und 200° über-  
 irt, wobei schließlich annähernd reiner, bei 70°  
 aldehyd gewonnen wurde, dessen Menge etwa

Normaler  
Butylalkohol.

dar und führten diesen mittelst Natriumalkohol über. Der durch Kalk oder Baryt Destillation über Natrium von Wasser befreite *Butylalkohol* siedet (2) bei einem Druck von 116°. Dampfdichte = 2.65 (ber. 2.56). Die Wirkung von Natrium entstehende *Natrium* glänzende Krystallnadeln; nach dem Erscheinen es der Formel  $C_4H_9NaO$  zu entsprechen wärmte wässrige Lösung des normalen Butyl mit Jod und Kali Jodoform. Bei der Kaliumdichromat und Schwefelsäure entstehende Versuche, welcher zur Darstellung des Butyl bestimmt war, ausser diesem nur *Gährungsbutyl* *Butyraldehyd* wurde mit Natriumdisulfit verbunden Kaliumcarbonat aus dieser Verbindung wieder wobei er zum größten Theil in höher siedende überging, die sowohl mit Chlorcalcium als Kaliumcarbonat Verbindungen eingehen zu können weiterer Oxydation jedoch hauptsächlich zu Säuren und keine höheren Säuren liefern. — Zur

die Hälfte des Rohproductes betrug. Die andere zum kleineren Theil aus niedriger siedenden Substanzen, größeren Theil aus über 180° siedenden nicht suchten Substanzen, welche keine Aldehyde sind. Der niedriger siedender Aldehyde erklärt sich durch eine verwendeten Buttersäure; stets enthält das Product Form beim Erhitzen von ameisens. Calcium entsteht (3. niedriger siedenden Aldehyden wurde mittelst Natriumalkoholgemenge erhalten, welches Methylalkohol enthielten die Gegenwart von Aethyl- und Propylalkohol. Die Anwendung des Natriumdisulfits zur Reinigung ist zu vermeiden. — (1) Geschmolzenes kohlens. freies schwefels. Kupfer entziehen wasserhaltigen Alkalien nicht vollkommen; besser wirken Kalk und Baryt. Den letzten Rest von Wasser zu entziehen, empfiehlt wiederholt über Natrium zu destilliren. — (2) Die in angeführten Siedepunkte sind corrigirt; der dabei bestand ist auf 0° reducirt.

*Butylchlorür*  $C_4H_9Cl$  wurde der durch eine Kältemischung <sup>Normaler Butylalkohol.</sup> gekühlte Alkohol mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, wobei er sich nicht färbt, wenn er rein und trocken ist, im andern Falle sich aber bräunt. Der gesättigte Alkohol wurde dann meist unter Zusatz von etwas rauchender Salzsäure, die sich mit dem Alkohol mischt, in zugeschmolzenen Glasröhren erst bei  $70^\circ$ , dann bei  $100^\circ$  so lange erhitzt, bis die entstehenden zwei Schichten ihr gegenseitiges Volumverhältniß nicht mehr änderten. Das zunächst mit rauchender Salzsäure, dann mit alkalischem und reinem Wasser gewaschene, mit Chlorcalcium getrocknete und schließlich rectificirte Butylchlorür ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die sich in Wasser nicht löst und unter einem Druck von 741.3 mm bei  $77.6^\circ$  siedet. — Das in analoger Weise dargestellte *Butylbromür*  $C_4H_9Br$  siedet unter einem Druck von 744 mm bei  $100.4^\circ$ . — *Butyljodür* wurde theils mit Jodwasserstoffsäure, theils mit Jod und amorphem Phosphor dargestellt. Beim Sieden erleidet es eine geringfügige Zersetzung; der Siedepunkt liegt bei einem Druck von 738.2 mm bei  $129.6^\circ$ . Bei Einwirkung von Natriumalkoholat und alkoholischem Kali auf normales Butylbromür und -jodür bildet sich neben einer verhältnißmäßig geringen Menge von Butylen (1) als Hauptproduct der bei einem Druck von 742.7 mm bei  $91.7^\circ$  siedende *Butyläthyläther*  $C_4H_9O.C_2H_5$ , der durch wiederholte Destillation über Chlorcalciumpulver, dann durch mehrmaliges Waschen mit Chlorcalciumlösung von Alkohol getrennt wurde. Eben so geben Silbersalze bei ihrer Einwirkung auf normales Jodbutyl Spuren von Butylen. Es findet also bezüglich der Abspaltung von Butylen zwischen den vier isomeren Butylalkoholen nur ein Gradunterschied statt und der normale Alkohol erweist sich als der stabilste. Das aus diesem entstehende Butylen verbindet sich mit Jodwasserstoffsäure

(1) Jahresber. f. 1870, 486.



Normaler  
Butylalkohol.

zu secundärem Butyljodid. — Essigsäurebutyläther  $C_2H_5O_2.C_4H_9$  bildet sich bei Einwirkung von Butyljodür oder Butylbromür auf essigs. Silber bei Gegenwart von Eisessig. Im ersteren Falle wurde im zugeschmolzenen Rohr (1)  $6\frac{1}{2}$  Stunden auf  $108^\circ$ , im letzteren durch 20 Stunden allmähig ansteigend von  $100$  bis  $130^\circ$  erhitzt. Der Röhreninhalt wurde destillirt, das Destillat mit Kali neutralisirt und die sich abscheidende obere Schicht von Essigsäurebutyläther mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Es besitzt einen sehr angenehmen Fruchtgeruch. Siedep.  $125.1^\circ$  bei  $740$  mm Druck. — Buttersäurebutyläther  $C_4H_7O_2.C_4H_9$  entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von mit Buttersäure angefeuchtetem buttersaurem Silber mit Butyljodid am Rückflusskühler, welcher andererseits mit Quecksilber abgesperrt ist. Riecht angenehm und siedet unter einem Druck von  $735.7$  mm bei  $165.5^\circ$ . — Zur Darstellung von normalem Butylcyanür  $C_4H_9.CN$  erhitzt man in zugeschmolzenen Röhren Butylchlorid, -bromid oder -jodid mit überschüssigem gepulvertem Cyankalium und 85procentigem Alkohol zwei Tage lang auf  $110^\circ$ , fractionirt die abgegossene Flüssigkeit und scheidet aus den zuletzt übergehenden Fractionen das Butylcyanür durch Zusatz von Chlorcalciumlösung ab. Das mit Chlorcalciumlösung gewaschene, mit Chlorcalcium getrocknete Cyanür siedet nach dem Rectificiren unter dem Druck von  $739.3$  mm constant bei  $140.4^\circ$ . Es besitzt einen sehr widerwärtigen Geruch, welcher auf eine mögliche Verunreinigung mit dem isomeren Butylcarbylamin hindeutet. — Das spec. Gewicht der genannten Verbindungen wurde bei verschiedenen Temperaturen ermittelt; die Angaben beziehen sich auf Wasser von gleichen Temperaturen und sind nicht auf den leeren Raum reducirt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt :

(1) Bei Verwendung von Butyljodür ist übrigens die Anwendung eines zugeschmolzenen Rohres nicht nothwendig.

| Temp. | $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \Theta\text{H}$ | $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ | $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ | $\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$ | $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{smallmatrix} \right\} \Theta$ | $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_3\text{H}_7\Theta \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{smallmatrix} \right\} \Theta$ | $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_4\text{H}_7\Theta \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{smallmatrix} \right\} \Theta$ | $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CN}$ |
|-------|---------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 0°    | 0·8289                                      | 0·9074                          | 1·305                           | 1·643                          | 0·7694                                                                                                      | 0·9000                                                                                                            | 0·8885                                                                                                            | 0·8164.                                |
| 20°   | 0·8105                                      | 0·8874                          | 1·2792                          | 1·6186                         | 0·7522                                                                                                      | 0·8817                                                                                                            | 0·8717                                                                                                            |                                        |
| 40°   | 0·7994                                      |                                 | 1·2571                          | 1·5894                         | 0·7367                                                                                                      | 0·8659                                                                                                            | 0·8579                                                                                                            |                                        |
| 98·7° | 0·7788                                      |                                 |                                 |                                |                                                                                                             |                                                                                                                   |                                                                                                                   |                                        |
| 98·9° | 0·7785                                      |                                 |                                 |                                |                                                                                                             |                                                                                                                   |                                                                                                                   |                                        |

A. Butlerow (1) berichtete über einige Eigenschaften des *Trimethylcarbinols*, das nach dem von Ihm (2) mitgetheilten Verfahren aus Isobutylalkohol dargestellt war. Das Trimethylcarbinol bildet gewöhnlich eine weisse, brüchige, aus nadelförmigen Krystallen zusammengesetzte, dem reinen Phenol gleichende Masse. Bei langsamem Erkalten einer gröfseren Menge von geschmolzenem, etwas Wasser enthaltendem Trimethylcarbinol bilden sich oft grofse, durchsichtige, rhombische Prismen oder Tafeln. Es schmilzt in trockenem Zustande bei 25·0 bis 25·5°, aber schon durch sehr wenig Wasser wird der Schmelzpunkt bedeutend herabgedrückt; mit 10 Proc. Wasser versetztes Trimethylcarbinol erstarrt erst in einer Kältemischung. Durch Behandlung mit trockenem Kaliumcarbonat und Aetzbaryt wurde es getrocknet, doch hält es die letzten Spuren von Wasser hartnäckig zurück. Es zieht schnell Wasser an und zerfließt an der Luft. Das trockene und reine Trimethylcarbinol siedet constant bei 82·5° (unter 750 mm Druck) und verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Spec. Gew. bei 30° = 0·7788. Ausdehnungscoefficient zwischen 30 und 50° = 0·0136. Unter Annahme desselben Ausdehnungscoefficienten für den Temperaturintervall 0 bis 30° ist die berechnete Dichte des flüssigen Trimethylcarbinols bei 0° = 0·8075. Mit Wasser bildet es das *Trimethylcarbinolhydrat*  $2\text{C}_4\text{H}_{10}\Theta + \text{H}_2\Theta$ , das bei 80°

Trimethyl-  
carbinol.

(1) N. Petersb. Acad. Bull. 18, 290; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 273; Bull. soc. chim. [2] 18, 302; Chem. Centr. 1871, 450; Chem. Soc. J. [2] 9, 1035. — (2) Jahresber. f. 1869, 364.

siedet, bei 0° noch flüssig ist und erst in einem Gemisch von Kochsalz und Schnee zu feinen seideglänzenden Nadeln erstarrt. Spec. Gew. bei 0° = 0.8276. Ausdehnungscoefficient zwischen 0 und 30° = 0.00108. Beim Mischen von Trimethylcarbinol mit Wasser tritt sehr starke Contraction ein. Nimmt man für die Dichte des Trimethylcarbinols bei 0° die berechnete Zahl an, so ist die berechnete Dichte für das Hydrat  $2C_4H_{10}O + H_2O$  gleich 0.8247 bei 0° (Diff. 0.0029). Das spec. Gewicht einer Mischung gleicher Mol. Trimethylcarbinol und Wasser ist bei 0° = 0.8490 (ber. 0.8391; Diff. 0.0099).

Ed. Linnemann und V. v. Zotta (1) haben gefunden, daß beim Erhitzen von *Isobutylbromid*  $(CH_3)_2CBr-CH_2Br$  mit dem 10- bis 20-fachen Volum Wasser neben Bromwasserstoff *Isobutylaldehyd* gebildet wird. Verwendet man 10 Volumtheile Wasser, so wird eine namhafte Menge des Aldehyds durch die Bromwasserstoffsäure in ein Oel verwandelt, das leichter als Wasser und darin unlöslich ist. Bei Anwendung von 15 bis 20 Volumtheilen Wasser, wobei die Zersetzung des Bromids nach 15- bis 16-stündigem Erhitzen auf 150 bis 160° vollendet ist, bilden sich nur äußerst geringe Mengen dieses Zersetzungsproductes; der Aldehyd ist fast unverändert in der wässerigen Lösung vorhanden und kann durch Versetzen der Flüssigkeit mit Pottasche und Abdestilliren gewonnen werden. Er wurde durch den Siedepunkt (62 bis 65°) (2) und durch Ueberführen in isobutters. Silber und Calcium als Isobutylaldehyd identificirt. Er löste sich bei 15° in 10 Vol. Wasser. Das zu diesen Versuchen verwendete Isobutylbromid war aus Isobutylalkohol dargestellt. Letzterer wurde nach Butlerow's (3) Angaben

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 68, 423; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 596. — (2) Aus Isobuttersäure dargestellter Aldehyd siedete bei 61 bis 68° und löste sich bei 20° in 10 Vol. Wasser. — (3) Jahresber. f. 1869, 864.

in Isobutylen übergeführt und dieses in kalt gehaltenes Brom eingeleitet. Durch fractionirte Destillation des Rohproducts wurde es als farblose, nicht reizend riechende, zwischen 148 und 149° siedende Flüssigkeit erhalten, welche bei 14° ein spec. Gew. = 1.798 besaß. Da nach Butlerow das aus Isobutylalkohol entstehende Butylen mit dem aus Trimethylcarbinol erhaltenen identisch ist und der aus diesem Isobutylen durch Einwirkung von Wasser auf dessen Bromid entstehende Isobutylaldehyd nach Linnemann und v. Zotta durch Natriumamalgam in Isobutylalkohol übergeht, so ist hiermit ein weiterer Weg gefunden, um von dem Trimethylcarbinol zum Isobutylalkohol zu gelangen.

Al. Saytzeff (1) erhielt durch Einwirkung von *Butylglycol* trockenem Natriumamalgam auf eine Mischung von Succinylchlorid und Essigsäure in ätherischer Lösung *Butylglycol*.

*Bromwasserstoff-Erythrit*  $C_4H_8Br_2O_2$  erhält man, nach P. Champion (2), durch 30stündiges Erhitzen von Erythrit mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff auf 110°, Eindampfen der braunen Flüssigkeit im Wasserbad, Ausziehen mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol von 40° unter Zusatz von Thierkohle in weissen, perlmutterglänzenden Krystallen. Unlöslich in Wasser, etwas flüchtig bei 100°, schmilzt bei 130° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Zur Darstellung von *Nitrobromwasserstoff-Erythrit*  $C_4H_8Br_2O_2(NO_2)_2$  trägt man gepulverten Bromwasserstoff-Erythrit in ein kaltes Gemenge von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 2 Thl. concentrirter Schwefelsäure ein, gießt nach einigen Minuten in Wasser

Erythrit-  
derivate.

(1) J. pr. Chem. [2] 3, 427; Chem. Centr. 1871, 468; Bull. soc. chim. [2] 13, 304; Chem. Soc. J. [2] 9, 227. — (2) Compt. rend. 73, 114; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] 13, 301; Zeitschr. Chem. 1871, 348; Chem. Centr. 1871, 534; Chem. Soc. J. [2] 9, 811.

und löst den ausgewaschenen in siedendem Alkohol in siedendem Alkohol in biegsamen Nadeln aus, schmilzt bei  $75^{\circ}$ , explodiert beim Erhitzen unter Druck durch siedende Kalilauge. — *Nitrochlorwasser* wird in analoger Weise Chlorwasserstoff-Erythrit besitzt sonst dieselbe Stoffverbindung.

Bezüglich der Abhandlung von H. M'Leod (2) *Isomeren des Amyls* u. weissen.

M. Lwow (3) hat *Quintanen* angestellt. Chloracetol  $\text{CH}_3\text{-CCl}_2\text{-Cl}$  bei gelindem Erwärmen schmelzen des *Tetramethyls* bei  $-30^{\circ}$  zum Krystall *Normales Quintan* von Zinkmethyl auf noch Körper reagieren jedoch  $120^{\circ}$  nicht aufeinander. *normales Butyljodid* mit dem Jodid und Zink auf *Tertiäres Butyljodid*, M

(1) Chem. News 22, 3  
(2) Chem. News 22, 49;  
(3) Zeitschr. Chem. 1871, 25  
soc. chim. [2] 16, 300; C  
man umgekehrt, so tritt selbst  
ein, als bis die theoretisch  
Dieselbe verläuft aber dann  
plosion endigt. — (5) Jahres

bei gewöhnlicher Temperatur auf einander ein; es wurde Quintess. noch auf 100° erwärmt. In den Röhren war ein starker Druck vorhanden, es hatten sich Spuren von Zinkmethyl, aber keine unter 30° siedende Verbindung gebildet und war das Hauptproduct eine hochsiedende Flüssigkeit, welche specifisch leichter als Wasser war (Polybutylene?). Als ein Gemenge von normalem Butyljodid mit Methyljodid in ätherischer Lösung mit Natrium zwei Tage lang bei Siedehitze behandelt wurde, blieb das Butyljodid unverändert. Jodmethylen und Zinkmethyl wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung auf einander ein, jedoch ohne Bildung von Jodzink oder Entwicklung von Gasen. Nach eintägigem Stehen scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der sich beim Erhitzen des Gemenges auf 120 bis 125° noch vermehrt. Dabei entsteht Diäthyl und Aethylen:



F. Grimm (1) hat durch Eintragen von Natrium in Secundärer Amylalkohol. wasserhaltiges Propylmethylaceton  $\text{C}_3\text{H}_7\text{-CO-C}_2\text{H}_5$  secundären Amylalkohol  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-CH(OH)-C}_2\text{H}_5$  erhalten. Er siedet bei 118 bis 125°. Dabei wurde noch eine bei 225 bis 230° siedende Flüssigkeit erhalten, die wohl das entsprechende Pinakon  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$  war. Anfänglich flüssig, erstarrte es beim ruhigen Stehen nach einigen Tagen zu einer weißen krystallinischen Masse, die beim gelinden Erwärmen schmolz, dann aber erst nach längerer Zeit, auch wenn die Temperatur tief unter den Schmelzpunkt herabging, wieder fest wurde. Dieser Alkohol und das Pinakon sind wohl identisch mit den von Friedel (2) aus dem „Methylbutyryl“ mit Wasserstoff im status nascendi erhaltenen Körpern (3).

(1) In der in diesem Bericht bei „Acetone“ mitgetheilten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1869, 518. — (3) C. Schorlemmer (Chem. Soc. J. [2] 9, 386 Anm.) bemerkt, daß dieser Alkohol identisch sein müsse mit dem von Wurtz (Jahresber. f. 1868, 446) aus Aethyläthyl erhaltenen.

M. Ermolaiew (1) stellte aus Amyl- (2) ein neues *Amylen* dar. *Amylen* (aus Propionylchlorid und Amylalkohol) wird durch vielfach wiederholter fractionirter Destillation bei constantem Siedepunkt erhalten. Es siedet bei einer zwischen 99 und 101° sie-  
 $n^{\circ} = 0.828$  gefunden. Es erstarrt zu kleinen Nadeln bestehenden M. Jodwasserstoffsäure wurde das Jod-  
 Licht färbende Flüssigkeit erhalten. Alkalische Kalilauge wirkt leicht auf das entstehende *Amylen* siedet bei 100° mit entzündlichem Geruch. Mit Brom-  
 lung  $C_6H_{10}Br_2$ . Das *Amylen* scheidet sich bei ähnlicher Temperatur mit Jodwasser-  
 stoff; durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure 100° entsteht dasselbe Jodür  $C_6H_9J$  erhalten wurde.

Nach L. Henry (3) liefert Amyl-  
 g von Salpetersäure *Amylendin*.  
 A. Franchimont und Th. Zincke (4) erhielten ein Oel von *Heracleum giganteum* aus  
 Essigsäure-Octyläther und dem Amyl-  
 en Buttersäure besteht. Durch Destillation  
 bei 201 bis 206° übergehende Flüssigkeit  
 rirter wässriger Kalilösung und Amyl-  
 beiden Alkohole rein erhalten.  
 früher von Zincke (5) aus dem Amyl-  
 ndylum erhaltene. Der *Hexyl-*

(1) N. Petersb. Acad. Bull. 1867, 802; in  
 Zeitschr. Chem. 1871, 275; Chem. Soc.  
 . [2] 1867, 801. — (2) Jahresber. f. 1867  
 theilten Abhandlung. — (4) Deutsch.  
 Jrl. Mittheil. Ann. Chem. Pharm. 1868  
 870.

farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, von durchdringendem aromatischem Geruch. Er siedet unter 752·46 mm (auf 0° reducirt) bei 156·6° (corr., die Corr. = 2·6°); befand sich der Quecksilberfaden ganz im Dampf, so lag der Siedepunkt unter demselben Druck bei 157 bis 158°. Spec. Gew. bei 23° = 0·819. Er ist ein primärer Alkohol; beim Oxydiren liefert er Capronsäure (1). — Das mit rothem Phosphor und Jod daraus dargestellte *Hexyljodid*  $C_6H_{13}J$  siedet unter 752·46 mm (auf 0° red.) bei 179·5° (corr., die Corr. = 3·5°). Es ist eine farblose, am Licht röthlich werdende Flüssigkeit von schwachem Geruch. Unlöslich in Wasser, mit Alkohol, Aether u. s. w. mischbar. Spec. Gew. bei 17·5° = 1·4115. — *Essigsäure-Hexyläther*  $C_6H_{13}O \cdot C_2H_5O$ , dargestellt durch Erhitzen des Jodids mit einer alkoholischen Lösung von essigs. Kalium, bildet eine farblose ölige Flüssigkeit von angenehmem Obsteruch. Unter einem Druck von 760 mm (auf 0° reduc.) lag der Siedepunkt bei 169 bis 170° (Thermometer ganz im Dampf); nach Kopp bestimmt lag er bei 168·7° (die Corr. = 3·7°). Spec. Gew. bei 17·5° = 0·889. — *Capronsäure-Hexyläther*  $C_6H_{13}O \cdot C_6H_{11}O$  wurde als Nebenproduct bei der Oxydation des Hexylalkohols erhalten. Oelige, fast geruchlose Flüssigkeit, die unter 761·17 mm (auf 0° red.) bei 245·6° (die Corr. = 8·6°) siedet. Spec. Gew. bei 17·5° = 0·865.

J. Prianičnikow (2) erhielt *Dimethylpseudopropylcarbinol*  $C_8H_{18}O = C(OH)[CH(CH_3)_2](CH_3)_2$  durch Mischen von 1 Mol. Isobuttersäurechlorid (3) mit 2 Mol. Zinkmethyl und Zersetzen der sich bei 8 tägigem Stehen in

(1) Vgl. diesen Bericht: Säuren der Fettreihe. — (2) N. Petersh Acad. Bull. 18, 299; im Ausg. Zeitschr. Chem. 1871, 275; Chem Centr. 1871, 451; Bull. soc. chim. [2] 18, 308; Chem. Soc. J. [2] 8, 1085. — (3) Die Isobuttersäure wurde durch Oxydation von Gährungsbutylalkohol mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Das Isobuttersäurechlorid wurde erhalten, indem man 1 Mol. Säure auf 1 Mol. Phosphorsuperchlorid reagiren ließ und nachher mit 2 Mol. isobutters. Natrium versetzte. Das Chlorid siedete zwischen 89 und 92° (der größte Theil bei 92°).



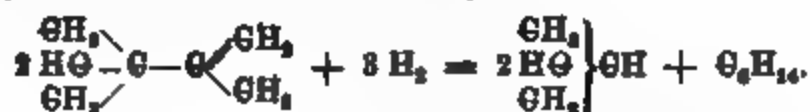
scheidenden Verbindung mit Wasser abgeschiedene und wie das Triäthylalkohol ging nach dem Trocknen bei 112 bis 113° über. Er ist wirklich lösliche, campherartig riechend — 20° zähflüssig wird und bei — 20° in seideglänzenden Nadeln erstarrt.  $d_4^{20} = 0.8364$ . Der Ausdehnungskoeffizient bei 0° und 50° ist  $= 0.00099$ . Bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt er in Äthyl- und wenig Essigsäure.

Man erhält ihn, nach E. Linnemann (Ber. 1871, 11, 1111), aus der Pinakon, das sich in einer mit Wasser verbundenen Retorte befindet, so dass es unter heftiger Wärmeentwicklung

Jod absorbiert. Man vollendet die Jodabsorption zuletzt unter gelindem Erwärmen. Man wäscht den Retorteninhalt, wäscht das Jod mit Wasser, wobei keine organische Substanz verloren geht, trocknet das Product mit Wasser und destillirt. Die Flüssigkeit beginnt bei 88 bis 96° geht unreines

über, bleibt nur sehr wenig höher stehen. Nach 16stündigem Erhitzen des rohen Productes mit dem zehnfachen Volum Wasser, indem ein schweres, nicht näher bestimmtes Salz abzieht, liefert der aus der wässerigen Lösung getrocknete Isopropylalkohol bei Sättigen mit gasförmiger Salzsäure reines, bei 88 bis 90° siedendes Isopropylalkohol, durch Lösen in Aether, Versetzen mit Benzoesäure, Silber und Verdunsten

sich rasch abscheidenden Jodsilber abfiltrirten Lösung in den Benzoëssäureäther verwandelt wurde. Dieser *Benzoëssäure-isopropyläther* zersetzt sich beim Erhitzen unter heftigem Aufbrausen in Benzoëssäure und Propylen. Der unter 88° siedende Theil des Rohproductes der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Pinakon wurde zur Zerstörung des darin noch vorhandenen Isopropyljodäters 16 Stunden lang mit dem zehnfachen Volum Wasser auf 100° erhitzt und wurde so eine geringe Menge eines auf Wasser schwimmenden farblosen, eigenthümlich riechenden, sehr rasch verdunstenden Kohlenwasserstoffs erhalten, der zwischen 50 und 72° (Hauptmenge bei ca. 70°) überdestillirte und bei der Analyse mit der Formel  $C_6H_{14}$  annähernd übereinstimmende Zahlen lieferte. Bei Einwirkung von Jodwasserstoff geht demnach das Pinakon zunächst (wie durch verdünnte Säuren) in Pinakolin über und dieses liefert weiter Isopropylalkohol und einen Hexylwasserstoff:



A. N. A h a p e t i a n (1) hat *Triäthylcarbinol*  $\text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Propionylchlorid (2) dargestellt. Bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches von 1 Mol. des Chlorids mit 2 Mol. Zinkäthyl verdickt sich die Masse und wird beim Erwärmen im Wasserbade unter geringer Gasentwicklung völlig dick. Durch Zersetzen der Masse mit Wasser und Destillation erhält man außer dem Alkohol eine nicht unbeträchtliche Menge eines öligen Körpers, der bei Behandlung mit viel Wasser als darin unlöslich zurückbleibt, während der Alkohol sich löst. Letzterer wird mittelst Kaliumcarbonat aus der wässrigen

(1) N. Petersb. Acad. Bull. 1871, 296; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 274; Chem. Centr. 1871, 450; Bull. soc. chim. [2] 1871, 308; Chem. Soc. J. [2] 1871, 1035. — (2) Das Propionylchlorid (Siedep. 80 bis 81°) war mittelst Phosphorsuperochlorid aus Propionsäure, diese aus Äthylcyanür dargestellt worden.

Lösung abgeschieden, mit Baryt getrocknet und rectificirt. Bei einer zweiten Operation, bei der die Mischung von Zinkäthyl und Propionylchlorid 25 Tage lang gestanden hatte und dann ohne vorheriges Erwärmen mit Wasser zersetzt wurde, bildete sich das erwähnte Oel fast nicht und war das erhaltene Carbinol überhaupt viel reiner. Es siedet bei 140 bis 142°, ist farblos, riecht campherartig, besitzt einen aromatischen, Anfangs brennenden, dann erfrischenden Geschmack, löst sich schwer in Wasser und wird bei  $-20^{\circ}$  dickflüssig. Spec. Gew. bei  $0^{\circ} = 0.8593$ . Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure wurde neben etwas Kohlensäure eine Flüssigkeit erhalten, die dem Geruch nach ein wenig unzersetzten Alkohol enthielt, zum größten Theil von Natrium nicht angegriffen wurde, sich energisch mit Brom verband und demnach wohl *Heptylen*  $C_7H_{14} = C\left\{\begin{smallmatrix} (C_2H_5)_2 \\ CH \cdot CH_3 \end{smallmatrix}\right.$  war. Ein Aceton  $CO(C_2H_5)_2$  konnte nicht nachgewiesen werden. Ausser Essigsäure bildete sich noch eine kohlenstoffreichere Säure (Propionsäure?).

W. Markownikoff (1) erhielt durch Erhitzen von Oxyisocaprylsäure (2) mit Wasser ein *Pseudoheptylen*:



Es wurde so viel der reinen Säure mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure in Röhren eingeschmolzen, daß in der Siedehitze nur  $\frac{1}{2}$  der Säure sich in Wasser lösen konnte. Nach 12stündigem Erhitzen auf  $180^{\circ}$  wurden die in einer Kältemischung sich befindenden Röhren geöffnet und nach dem Entfernen der Gase abermals erhitzt. Nach 30stündigem Erhitzen ist die Säure verschwunden und hat sich *Pseudoheptylen* als leichte Flüssigkeit abgeschieden, die nach wiederholtem Destilliren über

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 268; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 566; Chem. Soc. J. [2] 10, 1027. — (2) Jahresber. f. 1870, 646.

Natrium zwischen 81 und 83° übergeht. Das Rohproduct hat einen schwachen Camphergeruch von anhaftendem Heptylalkohol, auf den das Natrium erst gegen das Ende der Destillation einwirkt. Der Rückstand in der Retorte scheidet dann auf Wasserzusatz eine stark campherig riechende Oelschicht ab. Das reine Pseudoheptylen ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von demselben Geruch, wie die übrigen leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe. Spec. Gew. bei 14° = 0.6985. Dampfdichte = 3.272 (berechnet 3.387). Löst sich sehr wenig in Wasser, nimmt aber selbst leichter Wasser auf. Es verbindet sich leicht mit Brom unter Abgabe von HBr. *Pseudoheptyljodid*  $C_7H_{15}J$  erhält man durch Einleiten von Jodwasserstoff in Pseudoheptylen als schwere Flüssigkeit, die sich beim Destillieren zersetzt. Auch Bromwasserstoff verbindet sich damit und zersetzt sich das *Pseudoheptylbromid*  $C_7H_{15}Br$  bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser auf 100° hauptsächlich in Pseudoheptylen unter gleichzeitiger Bildung von wenig *Pseudoheptylalkohol*  $C_7H_{15} \cdot OH$ . Den Alkohol aus dem Pseudoheptylen mittelst Schwefelsäure darzustellen gelang noch weniger, da diese nur polymerisierend einwirkt. Am besten erhält man ihn durch Zersetzen von Pseudoheptyljodid mit feuchtem Silberoxyd. Der durch Destillation über Natrium gereinigte Alkohol siedet bei 123 bis 132°, ist leichter als Wasser, löst sich in diesem nur schwer, riecht campherartig und erstarrt noch nicht bei — 20°. Beim Oxydiren mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure spaltet er sich, wie bei vielen Reactionen, zunächst in Wasser und Pseudoheptylen. Die Oxydation verläuft sehr schwer und entsteht dabei kein Aceton, aber Säuren von niederem Kohlenstoffgehalt. Markownikoff ist der Ansicht, daß diesem Pseudoheptylen, dem Pseudoheptyljodid und dem Alkohol die Formeln :

Pseudo-  
heptylen.

## Organisch

( $\text{GH}_4$

$\text{GJ}$

$\text{GH}_4$

$\text{GH}$

( $\text{GH}_4$

enthet, da

haltenen i

(1) erhielt

( $\text{NO}_2$ ) $\Theta$

in ein C

faschen d

lsig nach

zum als

it. Durch

te Nadeln

ter in v

und Chl

ohol. Sp

er Absche

t auf eine

an und

te Schwef

und J.

er die ve

Paraffine.

entwickelun

atur flüss

n sie in

iederholt

fengen b

571; im

- (2) Vorl.

D, 842; 1

soc. chim.

1; im Ansz.

Young eines Apparates, der aus zwei schmiedeeisernen Quecksilberflaschen bestand, die durch eine gebogene, mit Hahn und Ventil versehene eiserne Röhre in Verbindung standen. Eine der Flaschen wurde mit dem Paraffin beschickt und über gewöhnlichem Kohlenfeuer erhitzt und die Hitze so geregelt, daß ein Druck von 20 bis 25 Pfund in dem Apparate herrschte. Die verflüchtigten Producte destillirten in die zweite Flasche über, die als Condensator diente. In etwa vier bis fünf Stunden war die Operation beendet. Es scheint unerlässlich, daß das Paraffin in bezeichneter Weise überdestillirt und condensirt werde. Durch bloßes Erhitzen in einer Röhre und Zurückfließenlassen der verdichteten Dämpfe wird niemals die Verflüssigung des Paraffins erreicht. Es scheint auch, daß nur Paraffine, die einen außerordentlich hohen Siedepunkt haben und unter gewöhnlichen Bedingungen fest sind, in dieser Weise zersetzt werden können. Bei etwa  $255^{\circ}$  siedende Paraffine konnten ohne Zersetzung wiederholt in einer geschlossenen Schenkelröhre hin und her destillirt werden. Das zur Darstellung größerer Mengen der Zersetzungsproducte verwandte Paraffin war aus Schieferkohle gewonnen, schmolz bei  $46^{\circ}$ , erstarrte bei  $43^{\circ}$  und besaß ein spec. Gew. = 0.906 bei  $13^{\circ}$ , wenn es unter einem Ueberdruck von 0.75 m Quecksilberhöhe erstarrt war (1).

(1) In dem unter gewöhnlichen Verhältnissen erstarrten Paraffin findet sich stets eine sehr große Menge kleiner Höhlungen, welche die Veranlassung zu Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des spec. Gewichtes sind. Läßt man das Paraffin unter Druck erstarren, so kann die Bildung dieser Höhlungen größtentheils vermieden werden. Thorpe und Young benutzten dazu ein beiderseits offenes U förmig gebogenes Rohr, an dessen Bug ein mit einem Kork zu verschließendes kurzes Ansatzrohr angebracht ist. Man gießt zunächst etwas Quecksilber ein, füllt den kürzeren Schenkel mit geschmolzenem Paraffin, verschließt denselben unter Vermeidung von Luftblasen mit einem Kautschukstöpsel und gießt rasch in den längeren Schenkel Quecksilber ein, bis es etwa 0.8 m über dem Spiegel in der kürzeren Röhre steht.

hielt 45.14 Proc. C u  
 46.7° schmelzendes F  
 3 und und 15.10 Proc  
 va 4 l Kohlenwasserst  
 n Gemenge von  $C_{10}$   
 , mit Kohlenwasser  
 wurde zunächst fractio  
 nationen mit Brom  
 $Br_2$  von den Kohlen  
 irte Destillation getre  
 $C_{10}H_{22}Br_2$  beim Dest  
 i mit alkoholischer Ka  
 gen  $C_{10}H_{22-1}Br$  übe  
 t von Kohlenwasserst  
 len isolirt :

|        | Siedepunkt |
|--------|------------|
| Pentan | 35 bis 37° |
| Hexan  | 67 „ 68    |
| Heptan | 97 „ 99    |
| Octan  | 122 „ 125  |
| Nonan  | 147 „ 148  |

Vergleichen mit Wasser von de

on Derivaten der Koh  
 n :

|                    | Siedepu      |
|--------------------|--------------|
| $C_{10}H_{22}Br_2$ | 184 bis      |
| $C_{11}H_{24}Br_2$ | 195 „        |
| $C_{12}H_{26}Br_2$ | erleidet Z   |
| $C_{13}H_{28}Br$   | 185 bis      |
| $C_{14}H_{30}Cl_2$ | bei ca. 235° |
| $C_{15}H_{32}Br$   | 206 bis      |

im Einleiten von Unt  
 o siedende Gemenge  
 eiftig absorhirt. Es  
 s einen dem Castoröl  
 Destillation, auch in

nach Einwirkung von Chlor auf *Nonan* Paraffin.  
 Rectificiren des Productes wurde eine  
 lende Flüssigkeit erhalten, die die Zu-  
*Nonylchloride* besaß und wohl eine  
 ärem und secundärem Chlorid war.  
 = 0.8962. Dabei entstand noch ein  
 endes Product (wahrscheinlich die Ver-

Die bei 170 bis 172° übergehenden  
 ließen sich durch Anwendung von

Es wurde mit Salpeterschwefelsäure  
 ichtig behandelt und nach 17stündigem  
 ernsteingelbe Oel gewaschen und im  
 t. Nachdem etwa  $\frac{1}{4}$  der Flüssigkeit  
 ersetzte sich das im Kölbchen Zurück-  
 wurde nahezu fest und entwickelte reich-  
 h Destilliren des Uebergegangenen über  
*atylwasserstoff*  $C_{10}H_{22}$  als eine bei 166  
 Flüssigkeit erhalten. Spec. Gew. bei  
 Dampfdichte = 72.8 ( $H = 1$ ). Die  
 77° siedende Fraction war wahrschein-  
 von *Hendekatylwasserstoff* und *Hende-*

Verhältnissen. — Die zwischen 200  
 den Producte erwiesen sich durch ihr  
 um als Mischungen von Kohlenwasser-  
 $C_nH_{2n+2}$ . Durch Umkrystallisiren des

Rückstandes aus Aether wurde ein  
 r, bei 40-5° erstarrender, aus Aether in  
 den Schuppen krystallisirender Kohlen-  
 der 85.19 Proc. C und 15.34 Proc. H  
 sein Verhalten gegen Brom als ein  
 er Reihe  $C_nH_{2n+2}$  charakterisirte und  
 e Wirkung von Hitze und Druck in  
 der Reihen  $C_nH_{2n+2}$  und  $C_nH_{2n}$  spaltete.



R. Fittig (1) weist darauf hin, dass bei Behandlungen mit Schwefelsäure nicht die für die Monosubstitution charakteristische Oxydation zerstört werden. Die That- sache, dass Salpetersäure und von Schwefelsäure zwei isomere Substitutionspro- ducte entstehen und daneben in- termedie Verbindungen, aber keine der End- producte entstehen, berechtigt zu- sammen mit dem Chlor und dem Brom, dass eine kleine Menge von flüssiger Schwefelsäure der Schmelzpunkt des Parabromtoluols ist, was auch mit anderen Beobachtungen im Einklang steht.

H. Hübner (2), sowie C. Fittig (3) haben sich über die *Constitution der Monosubstitutionsprodukte* ausgesprochen, wozu auch diese Darlegungen mit- zurechnen werden.

V. v. Richter (4) machte die *Monosubstitution von Benzolderivaten*. — Er erhielt aus Benzol dargesteht, dessen Schmelzpunkt 89° erhielt V. M. Richter. Er schloß, daß dieses Di- brombenzol, während andererseits Brombenzol durch Einwirkung von Bromphenol erhielt, aus dem die Oxybenzoesäure darstellte, 1

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 179. — (2) Zeitschr. Chem. 1871, 179. — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 179. — (4) Deutscher Chem. Ber. 1871, 501. — (5) Deutscher Chem. Ber. 1871, 501. — (6) Deutscher Chem. Ber. 1871, 501. — (7) Jahresber. f. 1866, 557. — (8) Jahresber. f. 1866, 557.

zur Orthoreihe gehört. v. Richter zeigte nun, daß das Dibrombenzol einerseits zum Chinon, andererseits zur Reihe der Orthooxybenzoesäure gehört. Er erhielt aus dem durch Nitriren von Brombenzol dargestellten Bromnitrobenzol vom Schmelzpunkt  $125^{\circ}$  das Dibrombenzol vom Schmelzpunkt  $89^{\circ}$ , indem Er ersteres zunächst mittelst Zinn und Salzsäure in Bromamidobenzol (Schmelzpunkt 61 bis  $62^{\circ}$ ) verwandelte, das in langen Nadeln krystallisierende salpeters. Salz desselben mit salpetriger Säure behandelte und das mit Bromwasser gefällte Diazoperbromid durch Kochen mit Alkohol zersetzte. Da das angewandte Bromnitrobenzol auch aus Nitranilin entsteht, dieses aber nach Hofmann (1) durch Reduction und Oxydation Chinon liefert, so gehört auch das bei  $89^{\circ}$  schmelzende Dibrombenzol zur Reihe des Chinons, was noch dadurch bestätigt wird, daß v. Richter beim Erhitzen von Bromnitrobenzol mit Kalilauge in zugeschmolzenen Röhren Orthonitrophenol erhielt, das nach Körner (2) in Amidophenol und Chinon übergeführt werden kann. Es gehört demnach das Dibrombenzol nach zwei Uebergängen zur Reihe des Chinons; für den Uebergang in Terephthalsäure nimmt v. Richter eine Umsetzung an (s. u.). Diese Beobachtungen bestätigen, daß ein Uebergang für die Constitution nicht entscheidend ist. Davon ausgehend, daß nur dann mit Sicherheit über die Constitution geurtheilt werden kann, wenn von drei isomeren Körpern drei analoge Uebergänge vorliegen, hat v. Richter versucht, von den drei Chlor-, Brom- und Jodnitrobenzolen zu den entsprechenden substituirten Benzoësäuren zu gelangen. Bei Versuchen, diesen Uebergang auszuführen, fand v. Richter (3) eine *neue Synthese von Säuren*, welche auf der Einwirkung von Cyankalium auf

Constitution  
von Benzol-  
derivaten.

(1) Jahresber. f. 1861, 612; f. 1863, 422. — (2) Jahresber. f. 1867, 615. — (3) Vorläuf. Mittheil. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 21; im Ann. Sill. Am. J. [3] 2, 293; Bull. soc. chim. [3] 15, 106; Chem. Centr. 1871, 83.

<sup>ation  
anod.  
ten.</sup> Nitrokörper beruht. Letztere werden mit ca. 2 Aeq. reinem Cyankalium und Alkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 180 bis 200° und höher drei bis fünf Stunden lang erhitzt. Dabei findet Substitution von NO<sub>2</sub> durch CN statt, indem salpetrigs. Kali entsteht, das auf Cyankalium unter Bildung von Ammoniak reagiert, wovon sich v. Richter durch einen speciellen Versuch überzeugte; das Ammoniak findet sich zum Theil als kohlen. Salz sublimirt vor. Der dunkle breiige Röhreninhalt wird mit alkoholischer Kalilauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht, mit Wasser versetzt, filtrirt, durch Salzsäure gefällt, in kohlen. Ammoniak, das stets etwas braune Substanz zurückläßt, gelöst und mit Thierkohle gekocht. Diese Reinigung wird mehrmals wiederholt, bis die gefällte Säure weiß ist. Die Ausbeute beträgt bis zu 40 Proc. der theoretischen. — Aus dem bei 125° schmelzenden Bromnitrobenzol (1) wurde mittelst Cyankalium *Orthobrombenzoësäure* erhalten, welche aus dem rohen Ammoniaksalz in conc. Lösung mit Chlorbaryum gefällt und aus dem Baryumsalz wieder abgeschieden wurde. Durch Schmelzen mit Kalihydrat wurde sie in Orthoxybenzoësäure übergeführt. — Das nach Griess (2) dargestellte, bei 56° schmelzende Bromnitrobenzol aus Dinitrobenzol lieferte beim Erhitzen mit Cyankalium auf 200° *Metabrombenzoësäure* (3) neben einer geringen Menge einer bromhaltigen Säure, die sublimirt bei 243° schmolz und demnach wahrscheinlich *Parabrombenzoësäure* war. v. Richter nimmt an, daß bei der hohen Temperatur der Reaction eine geringe Umsetzung stattfand. — Bei 37° schmelzendes Bromnitrobenzol aus Brombenzol, das etwas Orthobromnitrobenzol (Schmelzpunkt 125°) enthielt, gab beim Erhitzen mit Cyankalium auf 200° nur eine Spur von Orthobrombenzoësäure. Auch

(1) Jahresber. f. 1869, 666. — (2) Jahresber. f. 1866, 457. —  
(3) Vgl. diesen Bericht: Säuren, aromatische.

umkrystallisirtes, jetzt bei 38 bis 39° schmelzendes Bromnitrobenzol verhielt sich ebenso und auch beim Erhitzen auf 280°, wobei schon Verkohlung stattfand, wurde dasselbe Resultat erhalten. Es reagirt demnach Cyankalium nicht auf das bei 37 bis 39° schmelzende Bromnitrobenzol, was begreiflich erscheint, wenn man dafür die Parastellung und eine Abhängigkeit der Reactionsfähigkeit des Broms von der relativen Stellung zur Nitrogruppe annimmt. — Das bei 84° schmelzende Chlornitrobenzol (1) liefert beim Erhitzen mit Cyankalium *Orthochlorbenzoësäure* (Schmelzpunkt 152° bis 153°). — Bei 46° schmelzendes Chlornitrobenzol reagirt mit Cyankalium erst bei 250 bis 270° und giebt *Chlorsalylsäure* (Schmelzpunkt der ausgeschiedenen Säure 132 und 134°, der aus der Mutterlauge erhaltenen 137°). — Das flüssige Chlornitrobenzol wurde nicht untersucht. — Aus Jodnitrobenzol vom Schmelzpunkt 35 bis 36° (2) wurde neben einer geringen Menge von Parajodbenzoësäure (Schmelzpunkt 267°) hauptsächlich *Metajodbenzoësäure* (3) (Schmelzpunkt 156°) erhalten, welche von der ersteren durch ihr leichtlösliches Baryumsalz getrennt wurde.

Constitution  
von Benzol-  
derivaten.

Aus dem Mitgetheilten folgert v. Richter, daß das Chinon zur Reihe der Orthoderivate der Benzoësäure gehört und daß die sogenannten Paraderivate des Benzols und Phenols, das Parajodanilin, das Resorcin zur Reihe der Salicylsäure gehören. Daraus folgt, daß die dritte isomere Reihe, das flüssige Chlornitrobenzol, das bei 37 bis 39° schmelzende Bromnitrobenzol, das flüchtige Nitrophenol, das Pyrocatechin, zur Parareihe gehören :

(1) v. Richter trennte die bei der Nitrirung des Chlorbenzols (Jahresber. f. 1866, 551) entstehenden zwei Chlornitrobenzole durch Destillation mit Wasser, wobei von dem flüssigen nur sehr wenig erhalten wurde. Das Chlornitrobenzol vom Schmelzp. 46° wurde nach Griess (Jahresber. f. 1866, 457) aus Paranitranilin (aus Dinitrobenzol) erhalten. — (2) Jahresber. f. 1866, 458. — (3) Vgl. diesen Bericht : Säuren, aromatische.



tsächlich *Tolan* neben Benzol und



e durch wiederholtes Destilliren über  
er Erhitzen der ätherischen Lösung  
und Rectificiren rein erhalten. Aus  
on Schwefel auf essigsaures Baryum  
n hat P f a n k u c h den *Kohlenwasser-*

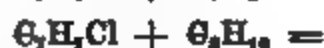
machte Mittheilung über eine *neue*  
*ohlenwasserstoffe*, welche durch Ein-  
r Metalle, wie Kupfer, Zink, auf ein  
chlorid mit Benzolkohlenwasserstoffen  
heiligen sich die letzteren mit großer  
ction unter Entwicklung von Salz-  
on Chlormetallen. Es wurde schon  
als bei Einwirkung von fein zertheil-  
zylchlorid nur harzartige Producte  
sich, daß beim Verdünnen des Ben-  
r oder niedrig siedenden Petroleum-  
eine Einwirkung eintritt, daß bei An-  
ender Kohlenwasserstoffe derselben  
tfindet, und daß diese sich nur dann

Neue Reihe  
aromatischer  
Kohlenwas-  
serstoffe.

Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe  
wandt werden. Auf ein Gemenge  
t Benzol oder Toluol wirkt Kupfer  
am Erhitzen auf 150 bis 160° ein,  
on beim Erwärmen im Dampfbade.  
i Gemisch von Toluol und Xylol, so-  
beim Kochen mit Benzylchlorid.  
schen Fabrik stammendes Xylol vom

Ber. 1871, 298 u. 509; ausführl. Mittheil.  
367 u. 1881, 93; im Ausz. Chem. Centr.  
oc. chim. [2] 15, 264 u. 188, 141; Chem.  
— (2) Jahresber. f. 1870, 569.

be  
her  
Siedepunkt 139° konnte o  
chlorid und Kupfer gekoch  
von Xylylschwefelsäure dar  
bis 141°) reagirte sehr he  
cymol, und bei Anwendung  
sche Xylol. Dafs die Benzo  
Reaction betheiligen, geht d  
ausgeführten Versuchen d  
Kohlenwasserstoffe mehr be  
sich allein hätte liefern kön  
im Wesentlichen nach den



Das erste Glied dieser  
durch trockene Destillation  
erhalten und Diphenylsump  
Zincke als *Benzylbenzol*  $C_{12}$   
desselben erwärmt man 100  
zol und 30 bis 40 g Zinkst  
Reaction eintritt. Läßt di  
nach, so erwärmt man vo  
lebhaftem Kochen kein Chl  
man die vom Zink abgego  
200° Uebergehende wird bei  
verwendet. Durch fortgese  
200 und 350° Uebergehende  
als eine klare, farblose, zw  
Flüssigkeit. Zur weiteren  
Kälte erstarren, presst zwis  
mals. Die gut ausgepresst  
bis 25°; ein in die geschmo  
abgekühlte Masse getauchte

des Erstarrens auf 25°. Bei langsamem Abkühlen, besonders von nicht völlig reinem Kohlenwasserstoff bilden sich bisweilen sehr schön ausgebildete Tafeln, welche dem monoklinen System anzugehören scheinen. Es besitzt einen angenehmen, orangeähnlichen Geruch und siedet constant bei 261 bis 262°. Unter dem auf 0° reducirten Druck von 761.5 mm liegt der Siedepunkt bei 263°; bei dieser Siedepunktsbestimmung befand sich die ganze Quecksilbersäule im Dampf (1). In Alkohol, Aether und Chloroform ist es leicht löslich; beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt es als allmählig erstarrendes, durch Berühren mit einem Krystall aber sofort festwerdendes Oel zurück. Brom wirkt substituierend ein, concentrirte Salpetersäure erzeugt Nitroverbindungen. Bei längerem Kochen mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure, wovon es nur schwierig angegriffen wird, entsteht neben etwas Benzoësäure als Hauptproduct Benzophenon, woraus sich für das Benzylbenzol die Constitutionsformel  $C_6H_5-CH_2-C_6H_5$  ergibt. Bezüglich der Eigenschaften des Benzophenones vgl. „Acetone“.

Das *Benzyltoluol*  $C_{14}H_{14} = C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_3$  erhielt Zincke durch Einwirkung von 100 g Benzylchlorid auf 72 g Toluol und 20 bis 30 g Zinkstaub. Das unter 200 oder 210° Uebergehende wurde wieder bei der Darstellung des Benzyltoluols verwandt. Die Ausbeute aus 400 g Benzylchlorid und 227 g Toluol betrug etwa 200 g. Das Benzyltoluol ist eine farblose, angenehm riechende, in Alkohol, Aether, Chloroform und Essigsäure leicht lösliche Flüssigkeit. Es erstarrt nicht beim Abkühlen auf  $-30^\circ$ , sondern wird nur dickflüssiger. Spec. Gew. bei  $17.5^\circ =$

(1) Zincke benutzt zur Bestimmung hochliegender Siedepunkte Thermometer, an denen die Scala bis 80 oder 90° fehlt, wodurch eine Verkürzung auf etwa 13 bis 16 cm erreicht wird. Die beiden festen Punkte dieser Thermometer sind die Siedepunkte des Wassers und des Naphthalins, welchen letzteren Geißler bei 760 mm zu  $217^\circ$  bestimmte.



er Siedepu-  
 lucirten D  
 ersäule sic  
 Kaliumdic  
 neben ein  
 $\text{H}_5\text{-CO-C}_6$   
 $\text{H}_5\text{-CO-C}_6\text{H}_5$   
 Oxydatio  
 re und and  
 zoësäure

e.)  
 nin (1) l  
 roducte vo  
 rischer Lö  
 r in die u  
 erden. &  
 romür, To  
 nden Bens  
 nsproducte  
 : angegrif  
 dride orga  
 ht so einf  
 aeyer (3  
 alten der  
 ; gemach  
 e mehrbas  
 Bitterman

etersb. Acad  
 Chem. Cent  
 en Bericht :  
 17, 555 u. 61  
 545; Chem.  
 oc. chim. [2  
 - (4) Nach  
 hung von B  
 abspaltung.

das Gemisch entweder für sich oder unter Zusatz von Glycerin oder von Schwefelsäure erhitzt wird. Die entstehenden Verbindungen, die *Phenolfarbstoffe*, sind keine Aetherarten; einige sind indifferenten Substanzen, andere sind in Kali löslich und zwar mit intensiver Farbe, die durch Reduction verschwindet. Die farbigen Verbindungen bezeichnet *B a e y e r* mit der Endung *-eïn*, die reducirten mit *-in*. — *Phenol*: Während Phtalsäureanhydrid erst in höherer Temperatur auf Phenol einwirkt, erhält man bei mehrstündigem Erwärmen von 10 Thl. Phenol 5 Thl. Phtalsäureanhydrid und 4 Thl. Schwefelsäure bei 120 bis 130° eine rothe Masse, die nach dem Auskochen mit Wasser ein Harz liefert, das sich beim Auskochen in Benzol in ein gelblich-weißes Pulver verwandelt. Durch Lösen in Kali und Fällen mit Salzsäure erhält man das *Phtaleïn des Phenols* als flockigen harzartigen Niederschlag von beinahe weißer Farbe, der körnig zusammensinkt und nach dem Trocknen bei 100° der Formel  $C_{20}H_{14}O_4$  entspricht:



Das Phtaleïn löst sich in Kalilauge mit prachtvoller Fuchsinfarbe. Es ist isomer mit dem Phtalsäurephenoläther und scheint sich neben diesem beim Erhitzen von Phenol mit Phtalsäurechlorid zu bilden; wenigstens erhält man dann auf Zusatz von Kali eine Flüssigkeit von der Farbe des Phtaleïns, während ein Oel ungelöst bleibt, das höchst wahrscheinlich Phtalsäurephenoläther ist. Beim Erhitzen der Lösung von Phtaleïn in Kalilauge mit Zinnstaub entfärbt sich die Flüssigkeit fast sofort und Salzsäure fällt daraus das *Phtalin des Phenols*  $C_{20}H_{16}O_4$  in weißen Körnern, deren farblose Lösung in Kalilauge sich an der Luft langsam färbt, wahrscheinlich unter Rückbildung von Phtaleïn. Letzteres bildet sich auch daraus beim Erhitzen an der Luft. Ähnlich wie die Phtalsäure wirken Mellicsäure und Pyromellithsäure auf Phenol. Für das Aurin giebt *B a e y e r* die Formel  $C_{22}H_{20}O_3$ , für das Aurin n

Krystallwasser die Formel  $C_{15}H_{24}O_{10}$ , für die Formel  $C_{25}H_{30}O_4$  und für die Bildung d Gleichung :



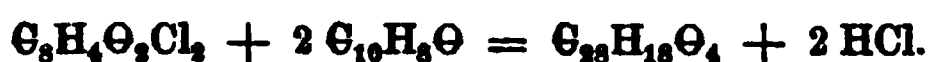
*α-Naphtol* : Das Verhalten des *α-Naphtol* Säuren hat J. Grabowski (1) auf Ve Baeyer untersucht. Beim Kochen des Phtalsäureanhydrid färbt sich die Flüssigl und beim Ausziehen der erkalteten Masse hinterbleibt das *Anhydrid des Phtaleins*  $C_{25}H_{16}O_3$  als weisse Substanz, die aus he prachtvoll glasglänzenden, schwach gelblich stallen auskrystallisirt. Ist in Kalilauge un wandelt sich beim Erhitzen mit alkoholische grünen Körper. Durch Erhitzen mit Sch steht ein rother Körper, der die Zusammense zu haben scheint. Bei zweistündigem Erh misches von Naphtol, Oxalsäure und Sc 110 bis 115° entsteht eine dunkle, theilw lösliche Masse. Der in Alkohol unlösliche in heissem Benzol und beim Erkalten kr lose Warzen, die ein Gemenge verschiedene sind. Durch (15maliges) Umkrystallisiren Benzol erhält man das *Anhydrid des Carbo tols*  $C_{21}H_{12}O_3$  in schönen farblosen glänzen die sich in concentrirter Kalilauge in der aber in der Wärme ein wenig lösen, inde keit sich schwach grün färbt. Es ent Gleichung :



Beim Erhitzen von Phtalsäurechlorid dem Wasserbade entsteht unter Salzsäuree

(1) In der dritten Abhandlung von Baeyer; w Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 726; im Ausz. Chem.

grüne, zum Theil in verdünnter kalter Kalilauge lösliche Masse. Durch wiederholte fractionirte Fällung der Lösung in Kali mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Benzol erhält man kleine braune Krystalle, die sich mit schön blauer Farbe in Kali lösen und bei 100 bis 110° getrocknet die Zusammensetzung  $C_{28}H_{18}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$  haben. Diese Verbindung bildet sich nach der Gleichung :



Naphtol und Pyromellithsäureanhydrid geben beim Schmelzen eine schwarze harzartige, in Alkohol leicht lösliche Masse. Durch Auflösen in Kali und fractionirtes Fällen mit Salzsäure läßt sich daraus das *saure Pyromellit* des Naphtols  $C_{20}H_{12}O_8$  gewinnen. Es bildet ein braunes Pulver, das sehr leicht mit grüner Farbe in Kali löslich ist. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung :



Dabei wird das zuerst sich abspaltende Wasser wieder unter Bildung von zwei Carboxylgruppen gebunden. Beim Erhitzen mit Resorcin und Schwefelsäure entsteht ein neuer Farbstoff, der einer Gruppe angehört, die Grabowsky als „sécundäre Phenolfarbstoffe“ bezeichnet. — *Resorcin* : Phtalsäureanhydrid und Resorcin geben nach Baeyer beim Erhitzen auf 195° das *Phtalein des Resorcins* (*Fluoresceïn*). Aus der Lösung der Schmelze in Alkohol wird es durch Wasser in Flocken gefällt. Aus Alkohol krystallisirt es in kleinen dunkelbraunen, zu Krusten vereinigten Krystallen von der Zusammensetzung  $C_{20}H_{12}O_5$ . Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung :



Aus der Lösung in Kali fallen es Säuren als ziegelrothes Pulver, das der Formel  $C_{20}H_{14}O_6$  entspricht. Die rothe Lösung in Ammoniak zeigt in hohem Mafse grüne Fluorescenz. In alkalischer Lösung wird es durch Zinkstaub in das farblose *Phtalin des Resorcins* (*Fluorescin*) übergeführt, das durch Chromsäure wieder in das Phtalein

Phenole  
gegen mehr  
basische  
Säuren;  
Phenolfarb-  
stoffe.

Phenole  
gegen mehr-  
basische  
Säuren;  
Phenolfarb-  
stoffe.

verwandelt wird. Das Phtalein färbt Seide und Wolle ohne Mordant schön gelb. Nach starkem Erhitzen mit Schwefelsäure entsteht auf Wasserzusatz ein rother Körper, der sich in Alkalien mit blauer, durch Zinkstaub roth werdender Farbe löst. Mit diesem Reductionsproduct kann, wie mit Indigküpe, blau gefärbt werden, aber die Farbe ist weder schön, noch ächt. Mit Bernsteinsäureanhydrid erhitzt liefert Resorcin das dem Fluorescein gleichende *Succinein des Resorcins*. Beim Erhitzen von Resorcin, Oxalsäure und Schwefelsäure entsteht eine gelbe Masse, die sehr wahrscheinlich *Euxanthon* (1), das danach das *Carbonein des Resorcins*  $C_{13}H_8O_4$  wäre, enthält. Mellithsäure, Pyromellithsäure und Phtalsäurealdehyd geben dem Phtalein ähnliche Substanzen. — *Hydrochinon* giebt beim Erhitzen mit Phtalsäure und Schwefelsäure ein rothes, in Kali mit violetter Farbe lösliches Phtalein, das mit Eisenoxyd und Thonerde gebeiztes Zeug ungefähr wie Rothholz färbt. — Erhitzt man *Brenzcatechin* mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure und versetzt darauf mit Wasser, so entsteht eine grünliche Flüssigkeit, die mit Kali eine schnell verschwindende blaue Farbe zeigt. — *Pyrogallol*: Durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Thl. Phtalsäureanhydrid mit 2 Thl. Pyrogallol auf 190 bis 200° erhält man eine Masse, die sich in heissem Wasser zu einer dunkelrothen Flüssigkeit auflöst, aus der sich beim Erkalten kleine Krystalle des *Phtaleins des Pyrogallols* (*Gallein*) ausscheiden. Mit Alkohol giebt es eine krystallisirte Verbindung. Löst man es ohne Anwendung von Alkohol in einer concentrirten Pyrogallollösung und fällt durch Wasser, so zeigt es die Zusammensetzung  $C_{20}H_{14}O_8$ ; nach dem Trocknen bei 180° entspricht es der Formel  $C_{20}H_{12}O_7$ . Es entsteht nach der Gleichung:



(1) Jahresber. f. 1869, 598.

Der aus heissem verdünntem Alkohol umkrystallisirte Körper ist in auffallendem Licht braunroth, in durchfallendem blau, löst sich mit rother Farbe schwer in heissem Wasser und ist in kaltem fast unlöslich. In Aether ist er schwer löslich, ohne denselben zu färben. Alkohol löst ihn mit dunkelrother, Kalilauge mit prachtvoll blauer, nach einiger Zeit milchfarbig werdender und Ammoniak mit violetter Farbe. Färbt mit Thonerde und Eisenoxyd gebeiztes Zeug ähnlich wie Rothholz. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert das Gallein Oxalsäure und Phtalsäure. Durch Kochen von Gallein mit Zink, Schwefelsäure und viel Wasser entsteht eine hellrothgelbe Lösung, aus der sich nach dem Abfiltriren von etwas Harz beim Erkalten krystallinisch erstarrende Oeltropfen abscheiden. Beim Stehen bilden sich grosse braunrothe Krystalle von (mit Gallein verunreinigtem) *Gallin*  $C_{20}H_{18}O_7$ , die sich leicht in trockenem Aether lösen. Aus dieser Lösung aber scheiden sich nach wenigen Minuten grosse glänzende farblose Krystalle ab, die nur noch schwierig in Aether löslich sind, an der Luft porcellanartig werden und zu einem röthlichen Pulver zerfallen. Man krystallisirt das Gallin am besten aus einer wässerigen Lösung von Pyrogallol um. Es löst sich darin in der Wärme mit grosser Leichtigkeit und krystallisirt beim Erkalten in glänzenden, fast farblosen Rhomboëdern und Prismen. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich und scheidet sich daraus beim schnellen Abkühlen in krystallinisch erstarrenden Oeltropfen, beim langsamen in grossen Krystallen ab, die in Alkohol sehr leicht löslich sind. Es färbt sich sowohl in wässriger Lösung als in fester Form sehr leicht roth. Gebeiztes Zeug färbt es wie Gallein. — Durch Erhitzen von Gallein mit 20 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf  $200^{\circ}$  (bis eine mit Wasser erwärmte Probe dunkle Flocken bildet, ohne die Flüssigkeit zu färben), Eingiessen der Masse in viel Wasser und Auswaschen des Niederschlages mit heissem Wasser erhält man reines

Phenole  
gegen mehr-  
basische  
Säuren;  
Phenolcarb-  
stoffe.

Phenole  
gegen mehr-  
basische  
Säuren;  
Phenolfarb-  
stoffe.

*Cörulein*  $C_{20}H_{10}O_7$ , das beim Erwärmen im Wasserbade zu einer spröden, bläulich-schwarzen Masse eintrocknet, die beim Drücken etwas Metallglanz annimmt. Verkohlt beim Erhitzen unter Bildung eines äusserst geringen farblosen Sublimats. Mit Zinkstaub erhitzt liefert es in geringer Menge einen festen gelben Kohlenwasserstoff. Aus der heissen olivenbraunen Lösung in Schwefelsäure krystallisirt es in harten Warzen. In Wasser, Alkohol und Aether löst es sich äusserst wenig, in Essigsäure leichter mit schmutzig-grüner Farbe. In heissem Anilin ist es leicht mit prachtvoll indigblauer Farbe löslich, die bei Zusatz von etwas Alkohol oder Essigsäure bestehen bleibt. Bei gröfserer Verdünnung scheiden sich blaue Flocken ab. Eine solche mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung färbt Wolle indigblau. Alkalien lösen das *Cörulein* mit schön grüner Farbe, die sich an der Luft nicht verändert; mit Erden giebt es grüne Lacke. Mit Thonerde gebeiztes Zeug wird dadurch grün, mit Eisenoxyd gebeiztes braun gefärbt; diese Farben sind so beständig wie Krappfarben. Durch Reductionsmittel (namentlich Ammoniak und Zinkstaub) geht das *Cörulein* in *Cörulin* über, das auch durch gelindes Erwärmen von Gallin mit Schwefelsäure zu entstehen scheint. Es löst sich leicht mit gelber Farbe in Aether und zeigt in dieser Lösung schön grüne Fluorescenz. — Eine grofse Anzahl organischer Säuren (auch Bittermandelöl, Aceton u. s. w.) wirken in ähnlicher Weise wie die Phtalsäure auf Pyrogallol ein. — *Phloroglucin* aus Morin dargestellt giebt bei Zusatz von Schwefelsäure mit Phtalsäureanhydrid einen gelben, *Morin* einen rothen Körper.

Benzol,  
Reinigung.

A. W. Hofmann (1) beobachtete, dafs erstarrtes *Benzol*, von welchem man in der Kälte alles Flüssige hatte

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 162; Dingl. pol. J. 1871, 499; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 318; Chem. Centr. 1871, 198; Chem. Soc. J. [2] 1871, 219.

abtropfen lassen, eine nicht unerhebliche Menge von Mutterlauge einschließt. Um diese Mutterlauge zu entfernen, bedient sich Hofmann eines durch Zeichnung verdeutlichten Apparates (Beart'sche Kaffeemaschine), den schon Mansfield(1) zu gleichem Zwecke benutzte. Dieser besteht aus einem 8 bis 10 cm weiten und 40 bis 50 cm hohen, unten geschlossenen Messingcylinder, in dem sich ein dicht schließender, vielfach durchbohrter Kolben mittelst eines Eisenstabes auf und nieder bewegen läßt. Läßt man bei herabgedrücktem Kolben das zu reinigende Benzol in dem Cylinder gefrieren, indem man durch Rühren die Bildung größerer Krystalle verhindert, und zieht dann den Kolben in die Höhe, so wird die Mutterlauge in den unter demselben entstehenden luftleeren Raum hineingeprefst und das Benzol im Zustande der Reinheit erhalten.

Bei zweistündigem Erhitzen von Benzol (1 g) mit Schwefel (0.82 g) in evacuirten zugeschmolzenen Röhren (von ca. 150 cbcm Inhalt) auf 400 bis 500° erhielt Fr. Schulze (2) neben viel Schwefelwasserstoff wenig einer kohligen Substanz, indem verhältnismässig wenig Schwefel unangegriffen blieb. Beim Verdunsten des weingeistigen Auszuges des Röhreninhalts bildeten sich nicht näher untersuchte gelbe Krystallkrusten und lange Nadeln.

Zachar. Heys (3) theilte eine Untersuchung über *Benzolhexachlorid* mit. Das nach Lesimple (4) durch Einleiten von Chlor in siedendes Benzol dargestellte Benzolhexachlorid krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weniger gut ausgebildeten Krystallen, dagegen aus Benzol in grossen, farblosen, prachtvoll glänzenden und vollständig durchsichtigen monoklinen Krystallen. Es schmilzt bei 157°. Das aus dem Benzolhexachlorid durch Kochen mit

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 711. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 33; im Ausz. Chem. Centr. 1873, 33; Bull. soc. chim. [2] 15, 103; Chem. Soc. J. [2] 9, 219. — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 273; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 626; Bull. soc. chim. [2] 16, 309; Chem. Soc. J. [2] 9, 1028. — (4) Jahresber. f. 1866, 553.



Benzolhexa-  
chlorid.

alkoholischem Kali dargestellte reine *Trichlorol* constant bei  $207^{\circ}$  und erstarrte beim Erkal krystallinisch. Die Angabe von Vohl (1), daß hexachlorid durch Kochen mit rauchender in eine in Nadeln oder grossen Tafeln kr Substanz übergehe, ist unrichtig. Auch ein ( rauchender Salpetersäure und concentrirter S wirkte beim Kochen darauf nicht ein. Be mit einer alkoholischen Lösung von essigs.  $150^{\circ}$  zersetzt sich das Benzolhexachlorid, inder kalium ausscheidet. Die alkoholische Lösung Verdunsten neben wenig einer flüssigen Verl wahrscheinlich Trichlorbenzol ist, farblose, in lösliche, in heissem Alkohol leicht, in kaltem liche Krystalle, die bei  $250^{\circ}$  weder schmelz verändern.

Flüssiges  
Dibrom-  
benzol.

V. Meyer und O. Stüber (2) haben tragen von Dibromanilin in mit salpetriger S gesättigten Alkohol *flüssiges Dibrombenzol* G<sub>2</sub> halten. Die Reaction beginnt schon in de wird durch Erwärmen vollendet. Das aus de product mit Wasser gefällte, durch Destillation dämpfen von gleichzeitig gebildetem Harz ge trocknete und rectificirte Dibrombenzol ist wasserhelle, angenehm riechende Flüssigkeit, (uncorrigirt) siedet und bei  $-28^{\circ}$  noch vollk<sub>2</sub> flüssig ist. Bei Behandlung eines Gemenges benzol, Jodmethyl und trockenem Aether mit stand keine Spur eines Benzolkohlenwassersto nur hochsiedende Producte. Beim Eintragen di benzols in äusserst stark rauchende Salpeter sich keine bemerkbare Reaction, aber beim

(1) Jahresber. f. 1866, 552. — (2) In der in dieser „Amine, aromatische“ mitgetheilten Abhandlung. — ( 1867, 609.

löste es sich und beim Erkalten schieden sich lange concentrisch gruppirte Nadeln ab, die sich auf Zusatz von Wasser vermehrten und durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wurden. Die Verbindung bildet dann feine verfilzte glänzende lichtgelbe Nadeln, die constant bei 60 bis 61° schmelzen. Es zeigt daher dieses flüssige Dibrombenzol manche Verschiedenheiten mit dem von Riese (1) erhaltenen flüssigen Dibrombenzol.

O. Stüber (2) erhielt beim Eintragen von Tribromanilin (durch Behandlung von salzs. Anilin mit Brom dargestellt) in mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol ein neues *Tribrombenzol*  $C_6H_3Br_3$  (3). Die Reaction beginnt schon in der Kälte und wird durch Erwärmen vollendet. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich reichlich lange braune Nadeln von rohem Tribrombenzol aus, von dem durch Eindampfen der Mutterlauge oder Fällen derselben mit Wasser noch mehr erhalten wird. Da es nicht gelingt durch Umkrystallisiren den Farbstoff zu entfernen, so wird das abgepresste Product destillirt und das Destillat aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so feine weiße Nadeln, die sich wenig in kaltem, schwierig selbst in siedendem Alkohol lösen. Schmelzp. 118.5°. Es sublimirt schon im Wasserbade langsam in weissen, der sublimirten Benzoësäure ähnlichen breiten Nadeln. Stüber ist der Ansicht, daß ihm die Stellung 1, 2, 3 zukomme.

Tribrom-  
benzol.

Nach V. v. Richter (4) wirkt Kohlensäure bei Gegenwart von Natrium auf in Xylol gelöstes *Parabromnitrobenzol* bei 140° nicht ein. Das Bromnitrobenzol war aus Dinitrobenzol vermittelt Paranitranilin erhalten (5).

Parabrom-  
nitrobenzol.

(1) Jahresber. f. 1869, 387. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 961. — (3) Jahresber. f. 1864, 523; f. 1866, 558. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 21; im Ausz. Sill. Am. J. [3] 20, 208; Bull. soc. chim. [2] 115, 108; Chem. Centr. 1871, 88. — (5) Jahresber. f. 1866, 457.

Nitrobenzol  
gegen Kalk.

Kaliumhydrat wirkt nach Merz und B. (Erhitzen heftig auf *Nitrobenzol* unter Entwi-  
barer Dämpfe ein. Weniger heftig ist die  
Anwendung von mit Anilin verdünntem Nit-  
solche Mischung entwickelte bei anhalte-  
merklich Ammoniak und beim Eingießen  
productes in überschüssige verdünnte Salz-  
ein schmieriger Niederschlag, aus dem, mit  
eines sauren Harzes mittelst Natronlauge,  
stallisiren aus Aether-Weingeist oder besser  
Niederschlag mit Wasser und Umkrystalli-  
erstarrenden rothen Destillats aus Aether-  
benzol erhalten wurde. Die Mutterlaugen  
Aetherweingeist gelöst) Azobenzol be-  
benzol zu enthalten, wenigstens gaben sie  
sehende gelbliche Nadeln. Beim Destilliren  
Nitrobenzol mit Kaliumhydrat wurde neben  
auch Anilin erhalten; dabei entwich Ammoniak  
blieb viel Kohle. Anilin, Azobenzol und  
nicht die ersten, sondern die letzten Pro-  
wirkung von Kaliumhydrat auf Nitrobenzol  
nach der ersten heftigen Reaction löst sich  
Wasser auf; Salzsäure fällt aus dieser  
Flocken eines nicht näher untersuchten sauren  
— Aehnlich heftig werden andere Nitrokörper  
*toluol*, *Nitronaphtalin* u. s. w. durch Kalium-  
griffen. Nitrotoluol lieferte unter starker  
Ammoniakentwicklung Toluidin, Anilin;  
dagegen nicht nachzuweisen. Auch hier ent-  
saure Harze. *Dinitrobenzol* und *Dinitro-*  
glimmen förmlich unter fast vollständiger Ver-  
Erhitzen mit Kaliumhydrat. Weniger heftig  
wirkt Natriumhydrat.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 981.

E. Wroblevsky (1) hat aus den von Ihm (2) aus <sup>Bromderivate des Toluols.</sup> Meta- und aus Paratoluidin dargestellten Dibromtoluidinen durch Eintragen derselben in mit salpetriger Säure kalt gesättigten Alkohol zwei *isomere Dibromtoluole* erhalten. Die Reaction geht schon in der Kälte vor sich und man erhält neben Aldehyd fast die theoretische Menge derselben. Das aus Metatoluidin erhaltene Dibromtoluol krystallisirt in langen Nadeln, ist fast unlöslich in Wasser und nicht besonders leicht in Weingeist. Siedep.  $239^{\circ}$ , Schmelzp.  $42.5^{\circ}$ . Durch Nitriren desselben entsteht *Dibromnitrotoluol*  $C_7H_5Br_2(NO_2)$ , das aus Alkohol, in dem es nicht besonders löslich ist, in schönen Nadeln krystallisirt, die bei  $59^{\circ}$  schmelzen. Aus Paratoluidin dargestelltes Dibromtoluol krystallisirt aus Weingeist leicht in langen Nadeln. Schmelzp.  $60^{\circ}$ , Siedep.  $241^{\circ}$ . Es giebt beim Nitriren *Dibromnitrotoluol*  $C_7H_5Br_2(NO_2)$ , das in Weingeist leicht löslich ist und in prismatischen Krystallen anschießt. Schmelzp.  $124^{\circ}$ . Diese beiden Dibromtoluole sind isomer mit dem von Fittig (3) und mit den beiden von Wroblevsky (4) früher erhaltenen. Wroblevsky hält es für wahrscheinlich, daß dem aus Paratoluidin die Stellung (1, 2, 6), dem aus Metatoluidin die Stellung (1, 2, 5) zukommt.

E. Wroblevsky (5) erhielt *Orthometadibromtoluol*  $C_7H_5Br_2Br_m$  durch Zerlegen des Perbromids  $C_7H_5Br \cdot N_2Br_2$  aus o-Brom-m-Toluidin mit absolutem Alkohol. Es ist identisch mit dem durch Bromiren des Orthobromtoluols entstehendem Dibromtoluol (6). Das Dibrom-orthotoluidin  $C_7H_5Br_{2m} \cdot (NH_2)_o$  liefert nach Wroblevsky (7) bei Eliminirung der Amidogruppe das *Dibromtoluol*  $C_7H_5Br_{2m}$ .

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 209; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 428; Bull. soc. chim. [2] 18, 182; Chem. Soc. J. [2] 9, 686. — (2) Jahresber. f. 1869, 684; vgl. diesen Bericht unter Amine. — (3) Jahresber. f. 1867, 664. — (4) Jahresber. f. 1870, 528. — (5) Zeitschr. Chem. 1871, 186. — (6) Jahresber. f. 1870, 528. — (7) Zeitschr. Chem. 1871, 271.



at bei  $-20^{\circ}$ , siedet bei  $260^{\circ}$  und  
 nlich. Spec. Gew. bei  $18^{\circ} = 2.139$ .  
 ; daraus *Nitro-orthobrom-metajod-*  
 as sich leicht in Weingeist löst und  
 ystallisirt. Schmelzp.  $86^{\circ}$ . — Durch  
 orthotoluidin  $C_7H_4BrBr_2(NH_2)$  in  
 esättigten Alkohol stellte W r o b-  
 d  $C_7H_4BrBr_2$  dar. Es krystalli-  
 n seidenglänzenden Nadeln, die in  
 sind, bei  $70^{\circ}$  schmelzen und bei  
 nieden. Beim Nitriren desselben  
 d  $C_7H_4(NO_2)Br_2$ , das in Alkohol  
 in Benzin in bei  $215^{\circ}$  schmelzenden

at die Versuche von Fittig (4)  
 ; *Natrium auf Bromtoluol* wieder-  
 erische Lösung von festem Brom-  
 kühlung mit der nöthigen Menge  
 Reactionsproduct mit Aether aus-  
 entstandene Toluol abdestillirt, der  
 n wenig Aether gelöst und mit  
 orauf sich beim Verdunsten des  
 ge eines festen gelben, in Aether,  
 leicht löslichen, in Alkohol schwer  
 , der nicht näher untersucht wurde.  
 Alkohol befreit und der Rückstand  
 farbloses Oel über, das größten-  
 the. Durch Abgießen des flüssigen  
 ; Umkrystallisiren des festen aus  
 hielt Z i n c k e ein *Ditolyl*  $C_{14}H_{14}$  (5).

Bromtoluol  
 gegen  
 Natrium.

, 371. — (2) Bezüglich der erwähnten  
 lassen Bericht : Amino, aromatische. —  
 '1, 306; im Ann. Zeitschr. Chem. 1871,  
 ; Bull. soc. chim. [3] 15, 265; Chem.  
 abrecher. t. 1866, 586. — (5) Fittig gab







Steinkohlen-  
theerölpro-  
ducte v. Ste-  
dep. 161 bis  
169°.

Mit heißer concentrirter Natronlauge befreites und danach anhaltend über hoch siedendes rohes Theeröl liefert, nach schliesslich zwei ganz constant zwischen 165 und 169° übergehende Destillate von Brom in der Kälte mehr oder weniger förmige grosse, in Aether ziemlich leicht in beträchtlicher Menge absetzen. Lösung erhält man das Licht stark sehr regelmässig ausgebildete Krystalle schmelzen und in höherer Temperatur stoffentwicklung sich zersetzen. In schon beim Kochen mit Alkohol oder Luft. Der Analyse nach kommt  $C_8H_6Br_2O$  zu. Bei Einwirkung von Pikrinsäure; bei Behandlung mit Natrium sich eine Monobromverbindung, die (Siedep. 212 bis 216°) und gut krystall. 38 bis 39°, schwärzt sich ebenfalls bei löst sich sehr leicht in Aether, Benzol Alkohol.

Tollylen-  
chlorid.

E. Grimaux (2) erhielt durch Iodchlorid  $C_8H_6Cl_2$  (3) mit sehr concentrirter Kalilösung den *Monäthyläther des Tollylen* als eine angenehm riechende, bei 20° flüssigkeit, die sich nicht in Wasser, in Aether löst. Beim Erhitzen des Iodchlorid auf 150° entsteht ein hellgelbes ätherisch riechendes Oel, das wahrscheinlich äther des Aethyltollylenalkohols ist. Lösung giebt damit benzoës. Kalium.

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 453. — (2) Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. [2] 1870, 195; Zeitschr. Chem. 1870, 585.

lösung liefert Tollylenchlorid eine gelbe, amorphe, in allen Lösungsmitteln unlösliche Substanz, die erst gegen  $300^{\circ}$  schmilzt und die sonstigen Eigenschaften derjenigen Körper besitzt, die sich beim Erhitzen von Tollylenchlorid mit Wasser auf  $200^{\circ}$  bilden. *Nitrotollylenchlorid*  $C_9H_7(NO_2)Cl$  wird durch Lösen von Tollylenchlorid in dem fünf- bis sechsfachen Gewicht rauchender Salpetersäure, Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten. Es krystallisirt in glänzenden Blättern, die bei  $45^{\circ}$  schmelzen. Es bleibt leicht flüssig, riecht angenehm, löst sich leicht in Alkohol und in Aether und bleibt beim Verdunsten des letzteren in Oeltropfen zurück. Man erhält es in Krystallen durch Auflösen in Alkohol bei einer unter dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur und Abkühlen der Lösung durch eine Kältemischung. Die Mutterlauge liefert beim freiwilligen Verdunsten eine weitere Krystallisation.

Erhitzt man, nach A. Emmerling und C. Engler (1), <sup>Styrol, Synthese.</sup> secundären Aethylbenzolalkohol  $C_6H_5-CH(OH)-CH_3$  (2) einige Zeit mit Chlorzink am Rückflusskühler, so giebt er Wasser ab und beim darauffolgenden Abdestilliren geht eine viel Benzol enthaltende Flüssigkeit über, aus der sich durch oftmaliges Fractioniren eine geringe Menge einer zwischen  $144$  und  $150^{\circ}$  siedenden Flüssigkeit isoliren läßt, deren Eigenschaften mit denen des *Styrols*  $C_6H_5-CH=CH_2$  aus dem Storax übereinstimmen. Auch bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Chloräthylbenzol  $C_6H_5-CHCl-CH_3$  (2) scheint Styrol zu entstehen und zwar in verhältnißmäßig größerer Menge, als nach der ersten Methode.

Beim Bromiren von Steinkohlentheerölpseudocumol <sup>Dibrom-pseudocumol.</sup> behufs Darstellung von Monobrompseudocumol und Frac-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 147; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 194; Zeitschr. Chem. 1871, 346; Chem. Soc. J. [2] 9, 258; Bull. soc. chim. [2] 15, 272. — (2) Dieser Bericht S. 462.

tioniren des Productes erhielten P. Jannasch und H. Süssenguth (1) ein festes *Dibrompseudocumol*  $C_9H_{10}Br_2$ . Nach dem Abpressen zwischen Fließpapier und Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz es constant zwischen 63 und 64°. Siedepunkt 277 bis 278. Es ist in Aether, Benzol und Chloroform sehr leicht löslich, wenig in kaltem Alkohol, leichter in kochendem, woraus es in langen dünnen Nadeln krystallisirt. Es ist isomer mit dem von Fittig und Storer (2) beschriebenen Dibrommesitylen.

Thymo-  
Cymol.

E. Carstanjen (3) hat aus dem Thymol den entsprechenden Kohlenwasserstoff, das *Thymo-Cymol*  $C_{10}H_{14}$ , dargestellt. Thymol wurde unter Zusatz von Phosphoroxychlorid mit der entsprechenden Menge Phosphorsuperchlorid erwärmt. Nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids wurde mit Wasser behandelt, in Aether gelöst, diese Lösung mit Chlorcalcium entwässert und der Aether abdestillirt. Das so erhaltene Chlorid enthielt viel Phosphorsäure. Da dasselbe selbst im Vacuum nicht unzersetzt zu destilliren war, wurde das unreine Chlorid in schwach sauer gehaltener Lösung mit Natriumamalgam behandelt und das entstandene rohe Thymocymol über Natrium rectificirt. Es ist eine leichtbewegliche Flüssigkeit von sehr angenehmem, thymianähnlichem Geruch; es erstarrt nicht in einer Kältemischung und siedet bei 173°. Beim Oxydiren mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert es Terephtalsäure; es haben demnach die Seitenketten (Methyl und Propyl oder Isopropyl) die Stellung 1, 4. — Bei Versuchen, Thymol mittels Zinkstaub oder durch concentrirte Jodwasserstoffsäure zu reduciren, wurden ungenügende Resultate erhalten.

Diphenyl.

Zur Darstellung von *Diphenyl* (4) bereiteten A. Engel-

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 454. — (2) Jahresber. f. 1867, 705. — (3) J. pr. Chem. [2] 3, 63; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 459; Ann. chim. phys. [4] 33, 378; Chem. Soc. J. [2] 9, 350. — (4) Jahresber. f. 1862, 416.

off (1) zunächst Brombenzol, <sup>Diphenyl.</sup>

und 25 g Jod 1256 g Brom

gegen Ende der sehr ruhig

Zeit im Wasserbade erhitzten.

ation des mit Aetznatron ge-

lciun getrockneten Productes

wird mit Aetzkali gewaschen,

durch Behandeln mit trockener

Spuren von Bromwasserstoff

af mit 170 g feingeschnittenem

Die Reaction wird, falls sie

ch gelindes Erwärmen einge-

ung muß sorgfältig gekühlt

a Destilliren hinterbleibt neben

in Alkohol und in Wasser un-

se löslicher Körper, der beim

beim stärkeren Erhitzen ver-

hält außer Benzol und Diphe-

rende Flüssigkeit, die bei der

us'schen Lampe nicht über-

tzen nicht zersetzt wird. Man

umkrystallisirtes Diphenyl. —

n diphenyldisulfos. Kalium (2)

der dreifachen Menge Aetz-

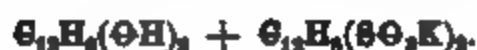
d Versetzen mit Salzsäure ein

Blättchen bestehender Nieder-

ahrscheinlich die Verbindung

r. Beim Erhitzen derselben

!  $C_{12}H_8(OH)_2$  über, wohl nach



aus kochendem Weingeist.

; im Anz. Chem. Centr. 1871, 548;

(2) Vgl. diesen Bericht : Sulfosäuren,

Durch Behandeln mit Chlorbenzyl lösliche *Aether*  $C_{12}H_9(C_7H_5O)_2$ , die krystallisirt. — Beim Erhitzen gleicher Gewichtstheile von trocknem Kalium und Cyankalium entsteht ein Salz  $[C_{12}H_9(CN)_2]_2$ , das sich nicht in dem Weingeist in dünnen Nadeln kochen mit alkoholischer Kalilösung entwickelt ein lösliches Kalisalz.

Tetranitro-  
diphenyl.

Durch Auflösen von Dinitrodiphenyl in Salpetersäure oder Auflösen in einem erheblichen Ueberschusse einer concentrirten rauchenden Salpetersäure und nachheriges Fällen mit Wasser nitsch (1) *Tetranitrodiphenyl*  $C_{12}H_6N_4O_8$  völlig amorphe, in Wasser unlöslich, in Alkohol etwas löslich, noch mehr in Aether, aber aus keinem Lösungsmittel umkrystallisirbar, amorphe, zerreibliche, bei  $140^\circ$  schnell zerfallend in Schwefelammonium oder Zinn und Zinn-Reductionsproducte, von denen je ein Theil erhalten konnte.

Teile ver-  
bindungen.

H. Limpricht und H. Schwann haben gefunden, daß Sie die beiden von Zinin (2)  $C_{14}H_{10}Cl_4$  dargestellten isomeren *Chlorsäuren* früher durch Erhitzen von 1 Mol. Phosphorsuperchlorid und etwas Phosphor erhalten haben. Sie bestätigen die Angaben von Zinin bezüglich des Schmelzpunktes, des Verhaltens gegen Natriumamalgam.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 404; 1871, 597; Chem. Centr. 1871, 404; Bu. Chem. Soc. J. [2] 1871, 509. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 508; Chem. Soc. chim. [2] 1871, 262. — (3) Dieser Bericht.

funden, daß beide beim Erhitzen mit weingeistigem Kali auf 180° Tolan neben Chlorkalium liefern; daß ihre ätherische Lösung mit Brom vermischt beim Verdunsten die Verbindung  $C_{14}H_{10}Cl_2$  unverändert zurückläßt; daß jede dieser beiden isomeren Verbindungen beim Destilliren zum Theil in die andere übergeht, was auch beim Erhitzen mit Eisessig und essigs. Silber auf 200° der Fall ist, wobei Acetylverbindungen nicht entstehen. Bei der Behandlung des Tolans mit Phosphorsuperchlorid entstehen gelbliche, bei 137 bis 145° schmelzende Nadeln und weiße glasglänzende, bei 150° schmelzende Prismen, welchen beiden Verbindungen zufolge der Chlorbestimmung die Formel  $C_{14}H_9Cl_3$  zuzukommen scheint. Mit Brom liefert Tolan ebenfalls zwei isomere Verbindungen, von welchen die eine, in Schüppchen krystallisirende, bei 200 bis 205° schmelzende, schon früher von Limpricht und Schwanert (1), die andere bei 64° schmelzende von Jena (2) beschrieben wurde. Bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser auf 170 bis 180° gehen beide Modificationen theilweise in einander über. Beim Destilliren wird die mit niedrigerem Schmelzpunkt grösstentheils in die mit höherem verwandelt, während letztere unter diesen Umständen fast keine Veränderung erleidet. Mit weingeistigem Kali und Natriumamalgam geben beide Tolan. Erhitzt man mit Wasser anhaltend auf 200° und höher, so entsteht Benzil, Tolan und Bromwasserstoff. Wird Bromtolan mit Eisessig und essigs. Silber auf 120° erhitzt, so bilden sich neben Benzil und Tolan weiße, bei 107° schmelzende Krystalle der Verbindung  $C_{14}H_{10}(C_2H_3O_2)Br$ ; läßt man die Temperatur auf 140 bis 150° steigen, so erhält man nur Benzil und Tolan. Beim Schmelzen von Sulfotolansäure mit Kali entsteht kein Tolanalkohol. In rauchender und beim Erwärmen auch in gewöhnlicher Schwefelsäure löst sich Tolan mit brauner Farbe auf; das

Tolanverbindungen.

(1) Jahresber. f. 1867, 676. — (2) Dessen Inauguraldissertation.







iner Mittheilung v  
miges Chlorcyan auf  
erselben Weise ein,  
oducte der Reaction  
hlorid.

merling und C.

einer Lösung von A  
nit Natriumamalgam  
!  $C_6H_5-CH(OH)-CH_3$

erdünnten weingeist  
bis ein Zoll langen  
kohol und Aether le  
m. Schmelzpunkt

estillirt er zum größt  
Theil dagegen wird  
stet und es destillirt

über, welche den r  
erhält. Das entsq  
 $CH_3$  entsteht aus de  
orsuperchlorid. Es

von angenehm aro  
und Aether, nicht i  
gewöhnlicher Temp

pricht und H. i  
ichung mit über di

toluylenalkohol, Isot  
ird Bromtoluylen mi  
ölber und Eisessig n  
erhitzt, nach vollen

m. ital. 1871, 83; im Ausg  
2] 9, 926. — (2) Jahres  
871, 147; im Ausg. Ch  
16; Chem. Soc. J. [2] 4  
gl. S. 455. — (5) Ann.  
ch. Ges. Ber. 1871, 804

Lösung mit Wasser ausgefällt, der mehrere Stunden am Rückflusskühler <sup>isomere Alkohole</sup>  $C_{14}H_{14}O_2$  <sub>11</sub> gekocht und der nach dem Ver- istes auf Zusatz von Wasser entste- us Weingeist umkrystallisirt, so schei- ler noch ziemlich verdünnten Lösung ziemlich große, bald tafelförmige, bald ystalle von Toluylenalkohol aus; dann lunsten concentrirte Mutterlauge aufser cht lösliche feine Nadeln von Isoto- etzt bleibt eine syrupförmige Mutter- eim Stehen Krystalle abgeschieden. Es oluylenalkohol vollkommen rein und elzpunkte zu erhalten; bezüglich des- e Beobachtungen zwischen 115 und Erhitzen auf 120 bis 125°, Trennen om Ungeschmolzenen und Umkrystal- konnten keine reinen Verbindungen eide Präparate verhielten sich beim fingen bei 120° an zu schmelzen und lständig flüssig. Es scheint demnach, hol in zwei sehr leicht in einander cationen vorkommt, die durch ver- inkt charakterisirt sind. Der Essig- lenalkohols  $C_{14}H_{12}(C_2H_5O_2)_2O_2$  wurde Erhitzen des Alkohols mit Eisessig diges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid t Wasser und Umkrystallisiren aus r bildet zu Drusen vereinigte kurze weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt ° variirte. Bei Anwendung von Eis- der Mutterlauge der Krystalle ein er Syrup ab, der nach längerer aber nicht krystallinisch wurde Aus dem Essigäther durch Erhitzen acetyl zu entfernen, gelang nicht.

Einwirkung von Acetylchlorid  
 röhlicher Temperatur, mehrstün-  
 ufhören der Chlorwasserstoffent-  
 mit Wasser und Umkrystallis-  
 man außer dem Essigäther v-  
 nen Drusen vereinigte, bei 57°  
 lorverbindung  $C_{12}H_{17}O_2Cl$ . Bei  
 eingeist verliert dieselbe das C-  
 hrstündigem Erhitzen mit Wei-  
 lständig entzogen. Der Röhren-  
 sten einen mit Toluylenkry-  
 der nach möglicher Trennung  
 en bei 100° der Formel  $C_{20}H_{24}$   
 ) Angabe, daß der Toluylenalk-  
 it Salpetersäure Benzil liefert (1),  
 chwanert bei erneuten Ver-  
 . Brom wirkt auf Toluylenal-  
 g nur langsam ein und verw-  
 n und Benzyl :



Toluylenalkohol mit einer Lös-  
 m in Weingeist 4 bis 6 Stunden at-  
 steht ein brennbares Gas und lie-  
 asser einen Niederschlag, dessen  
 Verdunsten Krystalle von Toluyl-  
 lisirbaren Syrup absetzt. Die v-  
 nte und durch Erwärmen v-  
 gkeit giebt auf Zusatz von Sal-  
 ätherische Lösung beim Verda-  
 ssäure und einen dicken Syrup )  
 etündigem Kochen von Toluyl-  
 r Schwefelsäure geht er in die  
 Diese bildet zuerst ein Harz )

weingeistiger Lösung entweder in Krystallen oder wieder als Harz aus; in letzterem Falle bewirkt man die Umwandlung in Krystalle durch Auflösen in Aetherweingeist und starkes Umrühren. Aus den letzten Mutterlaugen der Krystalle scheidet sich eine dickflüssige, nicht krystallisirbare Verbindung von gleicher Zusammensetzung aus, die mit Wasserdämpfen schwierig destillirbar ist. Die Krystalle schmelzen bei  $95^{\circ}$ . Sie bestehen aus glasglänzenden kleinen Nadeln, die sich leicht in Aether und in kochendem Weingeist, viel weniger in kaltem Weingeist lösen. Natriumamalgam wirkte auf die weingeistige Lösung derselben nicht ein. Beim Erhitzen mit Natriumalkoholat auf  $200^{\circ}$  und Lösen des auf Wasserzusatz entstandenen Niederschlages in Weingeist wurde der größte Theil unverändert wieder erhalten und nur aus den letzten Mutterlaugen schied sich ein Syrup aus; Salzsäure gab in dem vom Weingeist befreiten Filtrat vom Niederschlag keine Fällung. Bei Einwirkung von Brom auf die Krystalle  $C_{14}H_{12}\Theta$  oder deren Lösung in heißem Eisessig entsteht hauptsächlich Bromtoluylen und ein unkrySTALLINISCHER, in Weingeist leicht löslicher Syrup. Durch mehrstündiges Erhitzen von Chloracetyl mit  $C_{14}H_{12}\Theta$  auf  $130^{\circ}$  bilden sich neben einem braunen Harz bei  $185^{\circ}$  schmelzende Krystalle in sehr geringer Menge. — Der *Isotoluylenalkohol*, dessen Bildung oben erwähnt wurde, wird am besten durch Abpressen, häufiges Umkrystallisiren und Auslesen der Toluylenalkoholkrystalle gereinigt. Die reine Verbindung muß sich rasch und ohne Rückstand in sehr wenig starkem Weingeist in der Kälte lösen. Der Isotoluylenalkohol krystallisirt aus starkem Weingeist in sehr feinen farblosen Nadeln, aus sehr verdünntem in kleinen Blättchen. Schmelzpunkt  $96^{\circ}$ . Durch zweistündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf  $160^{\circ}$  entstehen zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung des Essigäthers  $C_{14}H_{12}(C_2H_3O)_2\Theta$ ; aus der weingeistigen Lösung des durch Wasser gefällten Niederschlages krystallisiren zuerst weiße, bei  $135^{\circ}$  schmelzende

<sup>mere</sup>  
<sup>ohole</sup>  
[14]Θ<sub>2</sub> Nadeln aus, darauf scheidet sich ei  
krystallinisch erstarrt und dann bei  
96° schmelzende, den vorigen sehr  
Bei halbstündigem Kochen von Iso  
procentiger Schwefelsäure wurde  
eine der Formel C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>Θ nahe komm  
besafs. Salpetersäure (spec. Gewic  
Isotoluylenalkohol in Benzoin üb  
nennen Limpricht und Schwa  
C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>Θ<sub>2</sub>, welche neben anderen Pr  
von Benzoin mit weingeistigem I  
bezeichnen mit dem Namen H  
ihr zuerst von Zinin (2) beigelegt  
mandelöl durch Einwirkung von W  
Verbindung (3). Der Stilbenalkoh  
bis sechstündiges Erwärmen von Ben  
Kali auf dem Wasserbade unter Ers  
Weingeistes, oder durch kürzeres Er  
des auf Zusatz von viel Wasser  
schlages in Weingeist und häufiges  
sich zuerst ausscheidenden Krystal  
krystallisirt in ziemlich grossen, vie  
Prismen, die dem rhombischen Syst  
nen. Er ist in Aether und heifser  
weniger in kaltem Alkohol und se  
löslich. Schmelzpunkt 132°. Bei z  
mit Eisessig auf 170°, Fällern mit V  
Alkohol krystallisiren zuerst bei 135°  
der Essigsäureverbindung C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>(C  
77° schmelzende, zu Warzen ve  
C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Θ)Θ<sub>2</sub>. Unter gleichen  
Essigsäureanhydrid nur die bei 135°

(1) Jahresber. f. 1870, 579. — (2) .  
(3) Jahresber. f. 1862, 266.

verbindung und auch bei Einwirkung von Acetylchlorid <sup>30</sup> bei gewöhnlicher Temperatur auf den Alkohol entsteht die- <sup>31</sup>  $C_{14}H_{11}O$  selbe Verbindung; nur die letzten Mutterlangen setzten wenige Tropfen eines nicht näher untersuchten Oeles ab. Brom wirkt auf die warme Lösung von Stilbenalkohol in Eisessig nach der Gleichung :



fast ohne Bildung von Nebenproducten ein. Das Bromtoluylen scheidet sich nach 24 Stunden in Krystallen aus, das Benzil wird aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit durch Wasser gefällt. Bei einstündigem Erhitzen des Stilbenalkohols mit Natriumäthylat und Weingeist auf  $180^\circ$  entstehen neben einem Gas Toluylenhydrat, Toluylen und Benzoësäure :



Durch halbstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht der Stilbenalkohol in eine Verbindung  $C_{14}H_{12}O$  über, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem leichter löslich ist und daraus in glasglänzenden, bei  $125^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt. In der Mutterlauge bleibt ein Oel. Die Krystalle werden in alkoholischer Lösung von Natriummalgam nicht verändert. Bei Einwirkung von Brom auf die trockenen Krystalle oder ihre Lösung in Essigsäure entsteht als Hauptproduct Bromtoluylen. Das Verhalten des Toluylen- und Stilbenalkohols gegen verdünnte Schwefelsäure eignet sich besonders zu ihrer Unterscheidung.

Zur Darstellung von reinem Phenol aus dem annähernd <sup>r</sup> reinen Handelsproduct empfiehlt Church (2), dasselbe mit einer zur vollständigen Lösung ungenügenden Menge kalten Wassers zu behandeln, die klare Lösung mit reinem

(1) Jahresber. f. 1870, 588. — (2) Chem. News 24, 173; Dingl. pol. J. 222, 260.

ersetzen und das als Oel sich  
etwas Kalk zu destilliren. Der  
Theil ist bei gewöhnlicher T

P. H a m b e r g (1) schmilzt rein  
erstarrt bei  $39^{\circ}$  und siedet bei  
1-066. Es löst sich bei 16 bis  
 $40^{\circ}$  in 2 Vol. Ammoniak von 0  
ren Lösung, die bei 17 bis  $18^{\circ}$   
(ohne noch bei  $37^{\circ}$  zu schmelzen  
in geschmolzenem Zustande  
ganz unverändert. Hamber  
ten von käuflichem Phenol an

Aus Seinen Versuchen über di  
l dessen Verunreinigungen auf de  
, daß der flüchtigere übelrieche  
schädlichen Wirkungen auf denselbe  
mp (2) beobachtete, daß beim  
gas in eine Mischung gleiche  
Schwefelsäure sich die Flüssig  
Durch Eingießen derselben in  
rothen, in Wasser unlöslichen, i  
er, der sich in Alkalien mit grün  
Bei mehrstündigem Erwärmen  
Schwefelsäure und käuflichem  
nliche Substanz zu bilden.

terno (3) hat die von Zinci  
schene Reaction auf das Anisol ange  
Anisol wirken beim Erwärmen  
ein. Es entweicht viel Chlorw  
bei  $300^{\circ}$  übergehendes Oel  
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OCH}_3$ , das schwerer als

h. ch. Ges. Ber. 1871, 751; Dingl. po  
1871, 692. — (2) Chem. News 24, 2  
1, 589; J. pr. Chem. [2] 4, 458.

vollkommen durchsichtig ist. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf  $150^{\circ}$  liefert es Jodmethyl; in höherer Temperatur bildet sich dabei ein schwer flüchtiges Oel, das wahrscheinlich das Phenol in freiem Zustande ist. Dasselbe entsteht auch beim Erwärmen von Chlorbenzyl mit gewöhnlichem Phenol und Zink. Es löst sich in Kaliumcarbonatlösung mit schön grüner Farbe und wird nach Reinigung durch Destillation in ziemlich großen Krystalllamellen erhalten.

V. Merz und W. Weith (1) erhielten reines *Pentachlorphenol* (2) durch Einleiten von Chlor in eine auf  $100^{\circ}$  erhitzte Mischung von Phenol mit Chlorantimon, Lösen in Soda, Fällern mit Salzsäure, Destilliren mit Wasserdampf von  $150$  bis  $180^{\circ}$  und Umkrystallisiren. Es löst sich kaum in kaltem, wenig in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, nur mäßig in Ligroin und krystallisiert aus einer Mischung von Benzol mit Ligroin in glänzenden weißen Nadeln, die gegen  $185^{\circ}$  schmelzen. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es in langen Nadeln, wird aber bei stärkerem Erhitzen zersetzt. Das *Kalium-* und *Natriumsalz*  $C_6Cl_5 \cdot \Theta K$  und  $C_6Cl_5 \cdot \Theta Na$  krystallisiren in langen, wasserfreien Nadeln, die leicht löslich in Aether sind. Erhitzt man Pentachlorphenol mit Aetzalkalien kurze Zeit auf  $250^{\circ}$ , so ist die Einwirkung unvollständig, bei längerem Erhitzen aber tritt Zersetzung unter Bildung von Huminsubstanzen ein.

Pentachlor-  
phenol.

Durch mehrstündiges Erwärmen gleicher Gewichtstheile von Phenol und Schwefelsäure auf dem Wasserbad, Sättigen des mit Wasser bis zum dünnen Syrup verdünnten Productes mit Chlor und Eintragen in Salpetersäure von 1.33 spec. Gew. erhielt A. Faust (3) das von Fischer (4)

Nitrochlor-  
phenole.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 981. — (2) Laurent, Ann. chim. phys. 3, 497; Erdmann, J. pr. Chem. 33, 272. — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 338; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 774; Bull. soc. chim. [2] 16, 317. — (4) Jahresber. f. 1868, 456.



beschriebene *Dichlornitrophenol*, in von Seifart(1) dargestellte Dichlor-  
sächlich das früher von Ihm und Sa  
*Dinitrochlorphenol* vom Schmelzpunkt  
durch ihre Kalisalze getrennt. Die  
bildet sich auch durch Einleiten von  
vom Schmelzp.  $114^{\circ}$  und durch Redu-  
mit Schwefelammonium, Verwandel-  
phenols in die Diazoverbindung und  
Salzsäure. Aus diesem  $\beta$ -Dinitrochlor-  
Reduction mit Schwefelammonium  
*phenol*  $C_6H_3Cl(NH_2)(NO_2)O$ , dessen  
lichen kurzen, in Wasser leicht lösli-  
sirt. Das *schwefelsaure Salz* kry-  
glänzenden, in Wasser ziemlich  
Beide Salze färben die Haut intensiv  
*salz*  $(C_6H_3Cl(NH_2)(NO_2)O)_2Ba +$   
Kochen des schwefels. Salzes mit Koh-  
und bildet schwarze feine Nadeln, d.  
brauner Farbe leicht löslich sind.  
*phenol*  $C_6H_4Cl(NO_2)O$  wurde aus dem  
nitrochlorphenol nach der Methode von  
Es krystallisiert aus heißem Wasser  
glänzenden Nadeln, schmilzt unter  
flüchtig mit Wasserdämpfen. Es ist  
Chloroform und Alkohol. Schmelz-  
*salz*  $C_6H_3Cl(NO_2)OK + H_2O$  bildet  
Wasser leicht lösliche Nadeln.  
 $(C_6H_3Cl(NO_2)O)_2Ba + 7H_2O$  krysta-  
löslichen Nadeln. Das *Silbersalz*  $C_6H_3Cl$   
Wasser ziemlich schwer löslich und  
kupferbraunen, fächerig gruppirten  
*Salz*. *Amidochlorphenol*  $C_6H_4Cl(NH_2)O$

(1) Jahresber. f. 1869, 454. — (2) Dase.

$\beta$ -Chlornitrophenol mittelst Zinn und Salzsäure dargestellt, bildet gelbliche, in Wasser leicht lösliche Blättchen.

H. E. Armstrong (1) erhielt durch Einwirkung von Salpetersäure auf dichlorphenolparasulfos. Kalium, das nach Kolbe und Gauhe (2) dargestellt war, das bei  $111^{\circ}$  schmelzende  $\beta$ -Dinitrochlorphenol von Faust und Saame (3). Isomere Verbindungen entstehen hierbei nicht. Es wurden jedesmal 50 g des Kaliumsalzes in 200 g Salpetersäure von 1.36 spec. Gew. eingetragen und bei der unter geringer Gasentwicklung und beträchtlicher Temperaturerhöhung allmählig eintretenden Lösung dafür gesorgt, daß die Temperatur nicht über  $60^{\circ}$  stieg. Zuletzt erstarrt das Ganze zu einer festen Masse von Dinitrochlorphenol. Die *Kaliumverbindung*  $C_6H_3(NO_2)_2Cl \cdot \Theta K + H_2\Theta$  krystallisirt aus heißem Wasser in Gruppen von kurzen glänzenden gelben Nadeln. Die *Natriumverbindung*  $C_6H_3(NO_2)_2Cl \cdot \Theta Na + 1\frac{1}{2}H_2\Theta$  scheidet sich aus der heißen Lösung in Büscheln von kurzen gelben Nadeln aus. Die *Ammoniumverbindung*  $C_6H_3(NO_2)_2Cl \cdot \Theta(NH_4) + 1\frac{1}{2}H_2\Theta$  ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt in kurzen hellgelben Nadeln. Sie scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak zu der selbst verdünnten Lösung irgend eines anderen Salzes aus. Die *Baryumverbindung*  $(C_6H_3(NO_2)_2Cl \cdot \Theta)_2Ba + 9\frac{1}{2}H_2\Theta$  bildet goldgelbe glänzende Nadeln, die an der Luft ihren Glanz verlieren und bei  $150^{\circ}$  roth werden. Die *Calciumverbindung*  $(C_6H_3(NO_2)_2Cl \cdot \Theta)Ca + 7H_2\Theta$  krystallisirt in langen gelben Nadeln. Der Wassergehalt der *Magnesiumverbindung* schwankt von 7 bis 10 Mol. und scheint von der Concentration der Lösung abzuhängen. Sie bildet haarfeine hellgelbe Nadeln, die an der Luft matt werden und wasserfrei dunkel ziegelroth sind. Die *Kupferverbindung*  $(C_6H_3(NO_2)_2Cl \cdot \Theta)Cu + 8H_2\Theta$  bildet lange

(1) Chem. Soc. J. [2] 9, 1112; Zeitschr. Chem. 1871, 516; Chem. News 24, 264 u. 310; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 580. —

(2) Jahresber. f. 1868, 602. — (3) Jahresber. f. 1869, 438.

haarfeine, verästelte, seideartige, gelblichgrüne beim Trocknen dunkelbraun werden und an ihre ursprüngliche Farbe wieder annehmen beim Eintragen des dichlorphenolparasulfos. die Salpetersäure in der Weise gekühlt, daß ratur nicht über 5° stieg, die nach zweistünd festgewordene Masse mit etwas kaltem Was und dann in die Kaliumverbindungen über konnten durch fractionirte Krystallisation drei Verbindungen isolirt werden: 1) geringe oben beschriebenen Dinitrochlorphenolkalium gelblichbraune spröde Nadeln der Kaliumver *Orthonitrodichlorphenols* von Seifart (1) (Sch die etwa  $\frac{2}{3}$  des ganzen Productes betrug, 3) mikroskopische hexagonale Tafeln des neutral salzes einer *Nitrochlorphenolsulfosäure*  $C_6H_3(NO_2)ClSO_3K$ . Letzteres Salz ist wasserfrei, äußerst leicht heißem Wasser, mäßig in kaltem. Das  $C_6H_3(NO_2)Cl\left\{\begin{smallmatrix} OH \\ SO_3K \end{smallmatrix}\right.$ ,  $\frac{1}{2}H_2O$ , das sich beim E mit verdünnter Salpetersäure versetzten was des neutralen Salzes abscheidet, bildet hellge Büschel seideartiger Nadeln, die sich leicht wenig in kaltem Wasser lösen. — Wird zu ein Lösung von dichlorphenolparasulfos. Kalium ein dem Kaliumsalz gleiches Gewicht Salpet spec. Gew. 1.36 gesetzt, so scheidet sich u entwicklung fast reines Orthonitrodichlorphen Filtrat davon gab nach dem Erhitzen Dinitr Wird die Salpetersäure zu der vorher auf 5 hitzten Lösung des Kaliumsalzes gesetzt, s Temperatur noch höher und entsteht ein G

(1) Jahresber. f. 1869, 484.

und Dinitrochlorphenol. Wird die <sup>Nitrochlor-  
phenole.</sup> Salpetersäure zum Sieden er-  
 das Product fast ganz aus Dinitrochlor-  
 Einwirkung von chlors. Kalium und  
 nometasulfos. Kalium, das noch etwas  
 hielt, Behandlung des rohen dichlor-  
 aliums mit Salpetersäure und fractionirte  
 Kaliumsalze der entstandenen Nitrover-  
 Armstrong die Kaliumverbindung  
 benen Dinitrochlorphenols, die Kalium-  
 thonitrodichlorphenol und die Kaliumver-  
 Schmitt und Glutz (1), sowie von  
 gestellten *Nitrodichlorphenols* (Schmelzp.  
 Isolirung des Nitrodichlorphenols wurden  
 der beiden ersteren Salze, die beide in  
 igh löslich sind, mit verdünnter Salpeter-  
 das Product im Dampfstrom destillirt.  
 Körper wurde in das Kaliumsalz ver-  
 umkrystallisirte Salz mit verdünnter  
 etzt. Das Nitrodichlorphenol wurde in  
 ge erhalten und es ist sehr wahrschein-  
 einzige Product der Einwirkung von  
 Dichlorphenolmetasulfosäure ist. Ein  
 nitrophenol wurde nicht erhalten, und  
 Dichlornitrophenol in Dinitrochlorphenol  
 aren erfolglos; verdünnte Salpetersäure  
 concentrirte zersetzte es vollständig. —  
 beschriebene Kaliumsalz der Nitrochlor-  
 r sich oder selbst in wässeriger Lösung  
 vom spec. Gew. 1.36 gelinde erwärmt,  
 n Dinitrochlorphenol vom Schmelzpunkt  
 geführt. Durch Einleiten von Chlor in  
 ge Lösung entsteht Nitrodichlorphenol,

Nitrochlor-  
phenole.

das sich als gelbes Pulver abscheidet. im Dampfstrom destillirt und dann in wandelt. Dieses ist wasserfrei und kr tiefrothen dichroitischen Nadeln, die d von Dichlorphenol erhaltenen Kaliumsalz Das mit verdünnter Salpetersäure da Phenol schmolz bei 122 bis 123°, da bei 121 bis 122°. — *Orthonitrodichlorp* in warmer Salpetersäure vom spec. ( scheidet es aus dieser Lösung wieder a säure vom spec. Gew. 1.45, noch meh spec. Gew. 1.5 wird es zersetzt. D Digeriren mit rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur und nach mit viel Wasser wurde eine kleine M Körpers erhalten, aus dem durch De strom lange gelbe, bei 120° schmelzen wurden, deren Lösung in Ammoniak und auf Zusatz von Essigsäure eine l Materie absetzte. Armstrong hält *Dichlorchinon*  $C_6H_2Cl_2O_2$ , das von F a dation von Trichlorphenol mit Salpetersä Wird zu einer gesättigten siedenden nitrodichlorphenol eine kleine Menge (1.45 spec. Gew.) zugefügt, die Lö Minuten lang gekocht und dann durch l Wasser abgekühlt, so krystallisirt nach chlorphenol vom Schmelzp. 110 bis Untersuchung der beim Schmelzen vo phenol entstehenden Producte wurde e evacuirte Röhre eingeschmolzen und de selben auf 130° erhitzt. Am kälteren verdichtete sich Wasser, später sublin

langen gelben Nadeln und blieb eine kohlige Masse als Rückstand. Die dabei entstandenen Gase bestanden aus 1·4 Volumproc. Stickstoff und 98·6 Volumproc. Stickoxyd. — Bezüglich der Bemerkungen von Armstrong über die Constitution der Nitrochlorphenole verweisen wir auf die Abhandlung.

W. Schneider (1) beobachtete beim Nitriren des nach Körner dargestellten, flüchtigen Mononitrophenols (2) die Bildung von zwei isomeren *Dinitrophenolen*. Das eine scheint mit dem aus dem Orthonitrophenol entstehenden Dinitrophenol identisch zu sein, das andere schmilzt bei 61 bis 62°, ist in Wasser löslicher und krystallisirt daraus in hellgelben Nadeln. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Besonders verschieden sind die Baryumsalze. Das Baryumsalz des bei 61 bis 62° schmelzenden Dinitrophenols  $(C_6H_3(NO_2)_2O)Ba + H_2O$  bildet hellgelbe lange Nadeln, die sich in kaltem Wasser schwer, in heißem etwas leichter lösen.

Dinitro-  
phenole.

Nach Dusart und Ch. Bardy (3) entstehen die entsprechenden Aether, wenn ein mit Salzsäuregas gesättigtes Gemenge von Phenol mit Methyl-, Aethyl- oder Amylalkohol im Wasserbade erhitzt wird. Durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Phenol bei 200° entsteht *Monochlorbenzol*. *Essigsäurephenoläther* bildet sich bei trockener Destillation eines Gemenges von phenolsulfos. und essigs. Blei, oder durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf ein Gemenge von Eisessig und Phenol bei 180°.

Phenoläther.

V. v. Richter (4) hat flüchtiges Nitrophenol in Amidophenol umgewandelt, dessen Diazoverbindung mit Jodwasserstoffsäure zerlegt, das erhaltene Jodphenol mit Jodmethyl und Natron in Jodanisol übergeführt und dieses

Jodanisol gegen Natrium und Kohlen-  
säure.

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 452. — (2) Jahresber. f. 1867, 615. — (3) Compt. rend. 73, 1276; Instit. 1871, 175; Zeitschr. Chem. 1871, 557. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 555.

atrium und Kohlensäure behandelt.  
ht, eine Säure zu erhalten.

. W. Prevost (1) erhielt *Monochlor*  
G<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ClΘ durch Erhitzen von I  
chlorid, Lösen des bei nachher  
en 230 und 235° übergehenden Pro  
rdunsten dieser Lösung über Schw  
nde, nach Phenol riechende Nadeln  
asser, leicht in Alkohol und Aether l

Schmelzp. 40-2°. Wird es mit  
lösung auf 140° erhitzt, so scheid

Krystalle aus. Durch Lösen der  
ren mit Bleioxydhydrat, Behande  
gkeit mit Schwefelwasserstoff und  
*midoessigsäurephenol* C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Θ . G<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(  
rt in weissen Nadeln, reagirt schwa

Wasser, beinahe unlöslich in Alk  
9-5° beginnt es zu erweichen, nim  
ratur eine dunklere Farbe an, wir  
weiter verändert; durch stärkeres  
it.

Hoppe-Seyler (2) beobachtete  
ligem Erhitzen von (schwedische  
asser auf 200° unter starker Brä

Kohlensäure und Ameisensäure  
wird. Beim Erhitzen von Papier  
auf 210° wurde nur etwas Wasser  
nsäure, aber kein Brenzcatechin er  
von Pettenkofer (3) gefunden  
ucker und Milchzucker gaben unter  
en mit Wasser auf 280° viel mehr  
r Brenzcatechin.

J. pr. Chem. [2] 4, 379. — (2) Deutsch.  
Ausg. Bull. soc. chim. [2] 115, 98; Che  
loc. J. [2] 10, 226. — (3) N. Jahrb. Pharm

use (1) theilt in einer vorläufigen Notiz über die *Einwirkung von Chlor auf Resorcin* Hydrat liefert Resorcin nur ölige unkrystallinen. Stenhouse giebt an, daß sich durch die Einwirkung von chlores. Kalium auf Resorcin ein Körper finde, der gelblich, bei  $92.5^{\circ}$  schmelzende Prismen bildet  $\frac{1}{2}\text{HCl}_5\text{O}_2$  entspreche. Bei Einwirkung von Salp. auf dieses Pentachlorresorcin entsteht eine Verbindung, die Trichlorresorcin zu

Resorcin,  
Chlor-  
derivate

weiteren Mittheilung von J. Stenhouse (2) *nitroresorcin* (3), dessen Darstellung in der Weise, wie die des Trinitroresorcins (4) geschah, beschrieben. Es löst sich in 156 Thln. Wasser und aus dieser Lösung selbst durch kleine Mengen stärkerer Säure gefällt. Schmelzp.  $175.5^{\circ}$ .  $\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{O}_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$  bildet hellgelbe Blättchen, die in Wasser leichter löslich als die entsprechende Orcinverbindung; verliert das Krystallwasser und explodirt bei Erwärmen äußerst heftig. Das *Bleisalz* krystallisirt aus wässriger Lösung in tiefgelben Nadeln. Löslich in Wasser, sehr leicht in Essigsäure; aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt. Das *Silbersalz*  $[\text{O}_2)_3\text{O}_2\text{Ag}_2$  krystallisirt aus heissem Wasser in gelblichbraunen Nadeln.

Trinitro-  
resorcin.

Stenhouse (5) fand, daß die *Oxypikrinsäure* (6) mit dem von Stenhouse (7) erhaltenen

480 angef. Abhandl. — (2) In der S. 481 angef. Abhandl. f. 1870, 554. — (4) Dasselbe und dieser (5) Ann. Chem. Pharm. 1868, 244; Wien. Acad. Ber. 1868, 513; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 161; Chem. Soc. J. [2] 1871, 227; Chem. Centr. f. 1871, 243 u. 1872, 318. — (6) Jahresber. f. 1866, 581. — (7) Jahresber. f. 1870, 554.



Trinitro-  
resorcin.

*Trinitroresorcin* identisch ist. Nach Ditscheiner gehören die grossen Kry beim freiwilligen Verdunsten einer verdünnt Lösung von Trinitroresorcin auscheiden, System an. Comb. :  $\infty P.P.OP$ ;  $\alpha$  : Optisch negativ. Erwärmt man mit Zi bis die Flüssigkeit roth geworden ist, so Erkalten oder auf Zusatz von concentr Krystallbrei eine Verbindung von *salz* mit *Zinnchlorür* aus, die durch Lösen fallen mit concentrirter Salzsäure und W gereinigt wird. Nach dem Trocknen im sie der Formel  $C_6H(OH)_2(NH_2)_3 \cdot 3HCl$  Sie ist völlig farblos, zeigt in ihrer br schönen Atlasglanz und oxydirt sich in Lösung an der Luft äusserst rasch u Färbung. Im Wasserbade beginnt sie Aus dieser Zinnverbindung erhält man der Lösung mit Schwefelwasserstoff *salz* das sich beim Verdunsten der Lösung o grossen, etwas gelblich gefärbten Kry Aus concentrirten Lösungen krystallisire einige Nadeln. Im Vacuum getrock der Formel  $C_6H(OH)_2(NH_2)_3 \cdot 3HCl + 1$  leicht in Wasser und wird durch Salz gefällt, färbt sich an der Luft bald i trocken oder gelöst schon beim Erwär roth, dann braun. Mit Aetzkali entsteht Lösung eine röthlichgelbe Färbung, c schnell dunkelblau wird. Auch wenn gekochtem Wasser bereitete Lösung üb Ammoniak zusammenbringt, färbt sie Zeit fast undurchsichtig blau. — Bei Eisenchlorid auf *salz*. Triamidoresorcin von Luft durch die Lösung derselben *Amidodiimidoresorcin*  $C_6H(OH)_2(NH)_2(N$

Verdunsten der Lösung im Vacuum in 5 bis 6 mm la-  
 flachen schmalen rothen Nadeln mit blauem metallis-  
 Glanz krystallisirt. Es ist in Wasser nicht sehr lös-  
 und wird beim Eindampfen der Lösung zersetzt.  
 Kali verwandelt die rothe Farbe der Lösung in dunkel-  
 Auf Zusatz von Ammoniak wird eine Lösung von  
 Triamidoresorcin erst gelb, dann braun, dann grün  
 bald darauf erfüllt sich die Flüssigkeit mit feinen  
 grünen, metallisch glänzenden Nadelchen von *Amidodihydro-*  
*resorcin*  $C_6H_3(OH)_2(NH)_2(NH_2) + H_2O$ . Dieselbe  
 Verbindung lässt sich aus dem salzsa. Salz durch Zersetzen  
 mit Ammoniak erhalten. Sie ist in kaltem Wasser  
 unlöslich, ist auch in Alkohol und Aether unlöslich und  
 von verdünnter Kalilauge mit prachtvoll blauer Farbe  
 löslich. Die lufttrockenen Krystalle verlieren bei 100°  
 Gewicht und werden dabei dunkelblau und glanzlos.  
 Sapanholzextract liefert beim Schmelzen mit Aetzkali  
 Resorcin, und es scheint, dass alle Harze, die bei  
 Behandlung mit Salpetersäure Styphninsäure geben  
 bei Einwirkung von Kali Resorcin liefern. Dabei bildet  
 bei der Anwendung von Sapanholzextract eine durch  
 Blei fällbare, krystallisirbare Säure, die mit Eisenchlorid  
 eine intensiv rothe Verbindung liefert.

H. L. Buff (1) theilte mit, dass es ihm nicht gelang,  
 aus grossen Mengen von Steinkohlentheerkrystallen  
 durch fractionirte Lösung in Natronlauge, fractionirte  
 Fällung mit Salzsäure und fractionirte Destillation  
 ein reines Kresol zu gewinnen. Eine zwischen 180°  
 und 205° siedende Fraction gab mit Chlorbenzoyl eine  
 feste und eine flüssige Verbindung. Der feste Körper  
 schmolz bei 100° und schied sich als benzoësa. Parakresol (2) und das daraus abge-  
 dene Kresol schien bei 205° zu siedend. Die flüssige

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 378; im Ausw. Zeitschr.  
 1871, 412; Chem. Centr. 1871, 403; Bull. soc. chim. [2] 1871,  
 Chem. Soc. J. [2] 1871, 531. — (2) Jahresber. f. 1869, 448.

bindung erstarrte nicht in einer Kältecyanammonium und Wasser, destillirte beim Zersetzen mit weingeist das nicht zum Erstarren gebracht. Schmelze des letzteren mit Kali gab Reaction der Salicylsäure, wonach Kresol gewesen zu sein scheint.

Bromkresol.

E. Wroblevsky (1) hat das oBrom-mToluidin mit salpetriger Säure  $C_7H_6Br.(H\Theta)_m$  dargestellt. Es krystallisirt in langen Nadeln, die sich schwer in Wasser lösen. Die wässrige Lösung des Chlorids schwach grün gefärbt. Es schmilzt und siedet nicht ohne Zersetzung.  $C_7H_6Br.(K\Theta)_m + H_2\Theta$  (2) krystallisirt in glänzenden Blättchen.

Orcin gegen  
Einkrystall.

Beim Erhitzen von Orcin  $C_7H_6$  bei 400° bildet sich, nach de Luynes Kresol  $C_7H_6\Theta$ .

Chlororcine.

Nach einer vorläufigen Notiz von Berthelot entsteht *Pentachlororcine*  $C_7H_2Cl_5\Theta_2$ , concentrirte Lösung von Orcin in einem Hydrat und Wasser unter beständiger Vorsicht eingießt, daß das Chlorhydrat bleibt. Nach einiger Zeit scheidet es sich in einem Zustande aus. Die reine Verbindung besteht aus durchsichtigen glänzenden Prismen, die durch längeres Kochen mit Wasser in wässrige Alkalilösungen übergehen. Es findet sich auch unter der Einwirkung von chlors. Kalium und Natrium. Beim Digeriren mit Jodwasserstoff

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 135. — (2) Zeitschr. Chem. 1871, 154. — (4) Chem. News 21. Dec. 1871, 229; Chem. Centr. 1871, 370; Ber.

Phosphor geht es in *Trichlororcin*  $C_7H_5Cl_3O_2$  über, das sich als beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel abscheidet. Durch Auflösen in Alkohol und Fällen dieser Lösung mit Wasser erhält man es als weissen Niederschlag. Aus der Lösung in heissem Wasser scheidet es sich in langen farblosen Nadeln aus. Es unterscheidet sich von dem von de Luynes (1) beschriebenen Trichlororcin durch den Schmelzpunkt, den Stenhouse zu  $123^\circ$  fand. Es löst sich in verdünnten Alkalilösungen und wird durch Säuren wieder daraus gefällt. Setzt man zu einer etwas verdünnten Lösung von unterchlorigs. Calcium eine Lösung von Orcin in Salzsäure allmählig zu, so scheidet sich nach einiger Zeit *unterchlorigsaures Pentachlororcin*  $C_7H_5Cl_5O_2$ ,  $HClO$  als krystallinischer Niederschlag ab. Die reine Verbindung bildet lange prismatische Krystalle, die bei  $140.5^\circ$  schmelzen.

J. Stenhouse (2) hat Seine Untersuchung über *Trinitroorcin*  $C_7H_5(NO_2)_3O_2$  (3) jetzt ausführlicher mitgeteilt. Zur Darstellung desselben löst man 6 g farbloses Orcin in 6 cbcm siedendem Wasser und gießt die Lösung, sobald sie auf ca.  $50^\circ$  abgekühlt ist, in 40 cbcm Salpetersäure von 1.45 spec. Gew., die auf ca.  $-10^\circ$  abgekühlt ist, unter Umrühren in kleinen Portionen ein. Die blafsbraune Lösung wird in ähnlicher Weise in 120 cbcm Schwefelsäure von  $-10^\circ$  eingegossen und nach 15 bis 20 Minuten langem Stehen in der Kältemischung die teigige Masse in eine Mischung von 300 cbcm Wasser und 400 g Eis eingetragen, wobei sich das rohe Trinitroorcin als gelbes Pulver ausscheidet, dessen Menge ca. 150 Proc. vom Gewicht des angewandten Orcins beträgt. Es wird mit etwas kaltem Wasser gewaschen und aus 40 Th. siedendem

Trinitro-  
orcin.

(1) Jahresber. f. 1868, 560. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 19, 410; Chem. News 22, 193; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 438; Zeitschr. Chem. 1871, 227; Bull. soc. chim. [2] 15, 243; Chem. Soc. J. [2] 9, 357. — (3) Jahresber. f. 1870, 554.

Wasser umkrystallisirt.  
 leicht in heissem Benzol  
 kalten zum grössten Theil  
 in Aether und nur mäßig  
 der wässerigen Lösung  
 vollständig gefällt. Es fä  
 los, verflüchtigt sich etwa  
 zersetzt sich darüber erl  
 Die tiefgelbe Lösung in w  
 setzt beim Erkalten Kryst  
 gefällt. Mit heisser conc  
 Oxalsäure, mit Chlorkalk  
 ratur Chlorpikrin. Die  
 Eisenchlorid tief braun g  
 Blei vollständig gefällt.  
 leichter löslich als die  
 metallsalze, die alkalischen  
 krystallisiren in orangeg  
 Baryumsalz entspricht der  
 und verliert das Was  
 $C_7H_5(N\Theta_2)_2\Theta_2Pb$  wurde du  
 stark angesäuerten Lösun  
 Blei als gelber krystallini  
 in kaltem Wasser fast ni  
 Es löst sich in heisser Es  
 unverändert; es ist unlös  
 krystallisirt schwierig in v  
 sehr leicht in Wasser und  
 helischen Lösung wird  
 Silbersalz  $C_7H_5(N\Theta_2)_2\Theta_2A$   
 löslich. Die heisse Lösun  
 orangerothern Gallerte. D  
 wird es langsam zersetzt. D  
 wird durch Einwirkung v  
 erhalten. Er krystallisirt  
 löslich ist, in gelben pris

schmelzen. Der *Methyläther* gleicht dem vorigen; Schmelzpunkt 69.5°.

H. Hlasiwetz (1) theilt mit, daß nach Versuchen <sup>Umbel.</sup> von Kachler beim Erhitzen von *Umbelliferon* (2) mit überschüssigem Acetylchlorid auf 100° *Monoacetylumbelliferon*  $C_9H_5(C_2H_3O)_2$  entsteht, das nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Weingeist kleine farblose Nadeln bildet, die in Wasser kaum, in warmem Weingeist leicht löslich sind und die Fluorescenzerscheinung, wenn auch etwas schwächer als reines Umbelliferon, noch zeigen. Schon beim Kochen mit starker Kalilauge liefert Umbelliferon neben Kohlensäure und Ameisensäure Resorcin. Hlasiwetz giebt für das Umbelliferon die Formel  $C_9H_5(CH_2O)_2(C_6H_5O)$ .

A. Engelhardt und P. Latschinoff (3) haben <sup>Thy</sup><sub>Oxy</sub> durch Behandlung einer Lösung von  $\alpha$ -Thymolsulfosäure (4) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure das Thymoöl von Lallemant (5) erhalten (6). Dasselbe wurde in Thymoölol übergeführt. Dabei wurde Aceton gebildet.

<sup>Di</sup><sub>thj</sub> *Dinitrothymol* erhielten Engelhardt und Latschinoff beim Erwärmen einer wässrigen Lösung von  $\alpha$ -thymolsulfos. Kalium oder Baryum mit Salpetersäure als sich abscheidendes schweres rothes Oel, dessen Ammoniaksalz in orangefarbenen Nadeln krystallisirt, welche in siedendem ammoniakhaltigem Wasser leicht löslich sind. Concentrirte Chlorbaryumlösung giebt damit einen gelben Niederschlag, der aus siedendem Wasser in dünnen glänzenden rothen Nadeln krystallisirt und der Formel  $C_{10}H_{11}(NO_2)_2BaO + 1\frac{1}{2}H_2O$  entspricht.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 550; im Auss. Chem. Centr. 1871, 470; Bull. soc. chim. [2] 18, 146; Chem. Soc. J. [2] 9, 832. — (2) Jahresber. f. 1854, 631; f. 1859, 578; f. 1860, 555; f. 1861, 686; f. 1866, 685. — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 261; im Auss. Chem. Centr. 1871, 647; Bull. soc. chim. [2] 18, 328. — (4) Jahresber. f. 1869, 468. — (5) Jahresber. f. 1854, 592; f. 1856, 621. — (6) Vgl. diesen Bericht: Carstanjen, chinonartige Derivate des Thymols.

ini  
J  
äthe  
ofel  
/er  
der  
the  
ene  
im  
em  
sun  
rt  
ch  
ma  
lung  
re  
or,  
re,  
e, i  
it J  
es  
ab  
, i  
.  
erd  
tigel  
b  
n A  
n d  
zar

hen  
ntr.  
auf  
ch.  
chi

und Derivate.

änderung aufbew  
der Luft färben.  
Zersetzung trocke  
liefert Chlorben  
oxylin in Aether (1  
petersäure, so sch  
von Erdmann  
othen büschelförm  
über Schwefels  
alles Wasser abge  
matein mit Zink  
veffiger Säure bis  
her erhält man wi  
Hämatoxylins mit  
*Brasilin* entsteh  
rasilein wie Häma  
liefert Brasilin  
f(2) angaben, son

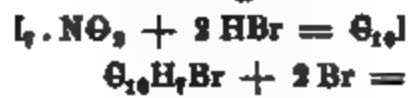
haben Ihre Un  
*Vaphtaline* (4) mit

ch Erhitzen glei  
id wässeriger Br  
stickstoffoxyden  
bei der Behandl  
sen Körper und  
ncte waren dabei n  
lt Brom, bildet r  
tem Alkohol kle  
Krystalle, die bei  
es Aethers, Trock

resber. f. 1864, 546  
shresber. f. 1869, 468  
l, 926.



recalcium und wieder  
nhaltige, stickstofffrei  
95°. Für den Verla  
lie Gleichungen :



Beilstein und A. K

über Mono- und I

erhält man am k

mit roher Salpeters

von A. Heinema

ich leicht in Schwefe

Proc. lösen bei 15°

*donaphtalin*  $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{N}$

lsen von  $\alpha$ -Dinitron

und wenig concentrir

ol. Schwefelwasserst

zieht mit Salzsäure

Niederschlag in heisse

rkalten krystallisirt

$\text{L}_7\text{O}$  in farblosen, la

sehr wenig löslichen

Wasser verlieren.

des schwefels. Salze

nach dem Umkrystalli

sine Krystalle vom S

des aus dem salpete

mit absolutem Alk

Mononitronaphtalin

ilt sich demnach das

nen im  $\alpha$ -Dinitronaph

metrische Stellung ei

itschr. Chem. 1871, 211;  
chim. (2) 18, 150; Che  
1859, 391.

romat und Schwefelsäure selbst in con-  
ng bei tagelangem Kochen nicht ange-

Smith (1) theilte Seine Untersuchung über Indinaphtyl.  
) ausführlicher mit.

chen von W. H. Perkin (3) scheint her- Anthracen.  
ls Anthracen und dessen Dichlorderivat als  
luoresciren. Ein Lichtstrahl, der eine vier-  
dieser Dämpfe passirt hatte, behielt sein  
rescirende Lösungen leuchtend zu machen.

Entladung eines Inductionstromes durch  
polen versehene luftleere Röhre gehen, in  
Anthracen befindet, so zeigt sich aufser der  
Anthracens nichts Besonderes. Wird aber  
zur Verdampfung des Anthracens erhitzt,  
sich die gewöhnliche Farbe der Entladung  
alles tiefes Azurblau, das ein vollkommen  
aus Blau und etwas Grün bestehendes

*Dichloranthracen* und *Naphtalin* verhalten  
e werden aber dabei zersetzt. *Anthrachinon*  
denselben Bedingungen ein grünlichblaues  
rache Kohlenstoffstreifen zeigt.

e und C. Liebermann (4) haben Ihre Anthracen-  
derivate.  
nen Untersuchungen über *Anthracenderivate* (5)  
onsäure, Anthrahydrochinon, Anthrachinon  
Anthrachinondisulfosäure aus Dibrom- und  
n, Alizarinsulfosäure) ausführlicher mitge-  
ch Ihrer Untersuchungen über Anthrachinon,  
n und Anthrachinonsulfosäuren vergleiche  
: „Chinone“ und „Sulfosäuren“.

we 24, 188; im Anz. Zeitschr. Chem. 1871, 586;

2) 116, 388. — (2) Jahresber. f. 1870, 568. —

[3] 9, 21; Ann. Chem. Pharm. 1156, 325. —

harm. 1166, 121. — (5) Jahresber. f. 1869, 600;

n. 630.

ur Darstellung von *Dichloranthracen*. Perkin (2), Chlorgas über Benzol suspendirt ist, bis die Masse zu verdickt wird. Die abgepresste, gut mit Kaliumacetat gewaschene, getrocknete Masse wird durch 3-maliges Umkrystallisiren aus Benzol dargestellt bildet es goldgelbe Nadeln. Beim Erhitzen sublimirt es in grossen Nadeln. Auf Zugabe in Benzol scheidet sich auf Zusatz von Pikrinsäure beim Erkalten  $\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_8(\text{NO}_2)_2$  in kleinen lebhaften Krystallen ab. Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Anthracen in Eisessig bildete sich



nach Graebe's (3) Angaben dargestellt. Diese Verbindung giebt wie das Dichloranthracen eine schön rothe Verbindung.

Schmid (4) machte Mittheilung über eine von ihm begonnene und später von ihm fortgeführte Untersuchung über die *Nitroproducte des Anthracens*. Es Kochen von Mononitroanthracen mit Wasser und Ausziehen des Rückstandes mit Aether giebt man eine braune harzartige Masse, welche beim Erhitzen lange farblose Krystallnadeln von  $\text{N} \left\{ \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{N} \end{array} \right\} \text{O}$  liefert. Schmelzp. 275°. Es löst sich in Aether und Benzol und scheidet sich bei Abkühlung in farblosen Nadeln aus. Löst sich in Salpetersäure und wird daraus durch Wasser wieder gefällt. Bei längerem Erhitzen mit Schwefelsäure

Jahresber. f. 1869, 492. — (2) Chem. Soc. Trans. 1870, 119. — (3) Jahresber. f. 1871, 119. — (4) Jahresber. f. 1871, 61; im Ann. Chem. u. pharm. [2] 1871, 128.

eine in Wasser lösliche Sulfosäure. Aus der Lösung in erwärmter concentrirter Salpetersäure scheiden sich beim Erkalten gelbliche Nadeln aus, die mit Zink und Salzsäure Reductionsproducte liefern. — Mono- und Dinitroanthracen werden durch Zinn und Salzsäure leicht reducirt.

Bezüglich der Mittheilungen von Th. Petersen (1) über die *Constitution des Alizarins und Naphtazarins* müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Alizarin (und  
Naphtazarin),  
Constitution.

Zur Darstellung von reinem Alizarin aus künstlichen Alizarinpräparaten empfiehlt G. Auerbach (2), in die filtrirte Lösung des Roh-Alizarins in Natronlauge Kohlensäure einzuleiten und den mehrmals mit Wasser gewaschenen Niederschlag mit Salzsäure oder Schwefelsäure zu zersetzen.

Alizarin,  
Reindarstellung.

R. Böttger und Th. Petersen (3) gaben eine Beschreibung und Abbildung des *Absorptionsspectrums des Alizarins*. Bezüglich der Bildung des Alizarins aus Diamidoanthrachinon vergleiche diesen Bericht : Stickstoffverbindungen des Anthrachinons.

Alizarin, Ab-  
sorptionsspectrum.

Fr. Reverdin (4) erhielt beim Erhitzen von künstlichem Alizarin (5) ein Sublimat, in dem außer Alizarin in ziemlich beträchtlicher Menge orangegelbe und sehr wenig hellere Nadeln vorhanden waren. Bei Behandlung mit Natronlauge blieben die helleren Nadeln zurück. Sie lösten sich schwer in Alkohol und wurden aus dieser Lösung durch Wasser nicht gefällt. Reverdin constatirte, daß dieser Körper kein Anthrachinon war. Zur Trennung des Alizarins vom Oxyanthrachinon (6) eignet sich am

Alizarin.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 301; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 500; Bull. soc. chim. [2] 18, 155; Chem. Centr. 1871, 799. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 979. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 778. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 978. — (5) Dasselbe stammte aus der Fabrik von Gebr. Gessert in Elberfeld und stellte eine dicke gelbliche Flüssigkeit von 10 Proc. Farbstoffgehalt dar. — (6) Vgl. diesen Bericht : Chinone.

besten Kalkmilch. Die Baryumverbindung liefert bei der trockenen Destillation, daß dabei theerartige Producte auftritt scheint nach der Gleichung :



zu verlaufen; ähnlich ist die Zersetzung (Die Calcium- und Baryumverbindung liefern bei gleicher Behandlung kein An ein gelbbraunes Oel, das erst nach e Auch Reverdin konnte in dem vor künstlichen Alizarin kein Purpurin auffi

Anthraflavinsäure (isomeres Alizarin).

Ed. Schunck (1) fand in künstlichen einen gelben krystallinischen Körper, die *Säure* nannte und ihm die Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$ . H. Perkin (2) zeigte darauf, daß die Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_4$  zukommt und daß Alizarin isomere Verbindung ist. — Zu Anthraflavinsäure wird, nach Schunck in Natronlauge gelöst, der auf Zusatz e Niederschlag in siedendem Alkohol Mutterlauge des sich beim Erkalten Alizarins der Rest desselben mit gefällt und das dunkelgelbe Filtrat verdunkelt braune Rückstand wird mit Wasser 1 behandelt in verdünnter Natronlauge mit Chlorbaryum versetzt, worauf sich Flüssigkeit beim Erkalten die Baryumverglänzenden Tafeln ausscheidet, die nach siren mit Salzsäure zersetzt wird. Der gelbe flockige Niederschlag wird in 1 gelöst, aus dem die Anthraflavinsäure

(1) Chem. News 22, 157; Dingl. pol. Centr. 1871, 275; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 115, 819; Chem. Soc. J. (2) 2, 380. — (2) 1109; im Ausg. Zeitschr. Chem. 1871, 583.

feinen Nadeln auskrystallisirt. Sie löst sich wenig in <sup>an</sup> kochendem Wasser, leichter in Alkohol und Aether, gar <sup>schl.</sup> nicht in kaltem Wasser, Benzol und in Schwefelkohlenstoff. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie in kleinen gelben glänzenden Tafeln. Sie löst sich leicht in kalter concentrirter Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser in gelben Flocken gefällt. Durch verdünnte Salpetersäure wird sie beim Kochen fast nicht verändert, mit rauchender Salpetersäure liefert sie eine Nitroverbindung. Beim Schmelzen mit Kali geht sie in Alizarin über. Die salzartigen Verbindungen der Anthraflavinsäure sind gelb oder orangegelb. Das *Kaliumsalz* krystallisirt aus Alkohol in langen glänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln. Das *Natriumsalz* ist dem Kaliumsalz ähnlich und zersetzt sich wie dieses theilweise beim Umkrystallisiren aus Wasser. Das *Ammoniumsalz* scheidet sich aus der Lösung in heißem Alkohol beim Erkalten in glänzenden Nadeln aus, die an der Luft bald alles Ammoniak wieder verlieren. Das *Baryumsalz* läßt sich ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisiren. Das *Strontiumsalz* krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln. Das *Calciumsalz* ist unlöslich. Auf Zusatz von Magnesiumsulfat zu der ammoniakalischen Lösung der Säure scheidet sich erst nach einiger Zeit das *Magnesiumsalz* in dunkelgelben, stark glänzenden, sternförmig angeordneten Nadeln oder Tafeln ab. Das *Aluminiumsalz* bildet mikroskopische Krystalle. Die ammoniakalische Lösung der Anthraflavinsäure giebt mit essigs. Blei einen voluminösen orangefarbenen Niederschlag, mit essigs. Kupfer einen hellbraunen, mit salpeters. Silber einen röthlichbraunen. Die Gegenwart der Anthraflavinsäure im Rohalizarin ist die Ursache, daß die alkalische Lösung des letzteren nicht violett, sondern purpurn ist. Aus demselben Grunde zeigt die alkoholische Lösung des Rohalizarins die Absorptionsbänder nicht so deutlich, als das reine Alizarin. Die alkoholische oder alkalische Lösung der Anthraflavinsäure absorbirt das blaue Ende des

sehr kräftig, zeigt aber keine Bänder. Die n. dagegen zeigt an den Absorptionsstreifen, auf des Violett. Mit Th. alico wurde nicht durch erkin stellt die Anthra. Er zunächst aus dem f. entweder durch Kochen z. von Kalkmilch zu de Natronlauge, bis diese zsäure aus dem Filtrat wird gewaschen, getrock. Der Rückstand die Lösung heiss mit Ch. m Erkalten in rothbraune mehrmals aus Wasser anthraflavinsäure mit S. getrocknet ist sie wasser hts an Gewicht. Die h. teint der Formel  $2(C_{14}H_6O_4B$

Im Vacuum oder bei nensetzung  $2(C_{14}H_6O_4B$  knete Verbindung en a) +  $H_2O$  und verlieren Wasser mehr.

st (1) hat durch Erhitzen  $H_2O$  mit Zinkstaub A.

(1) theilte eine Untersuchung mit *Verbin-*  
*ductionen*  
*der Alko-*  
*holradical-*  
*le mit eini-*  
*gen Ele-*  
*menten.*  
*Reductions-*  
*producte des*  
*Kieselsäure-*  
*äthers.*  
*roducte des Kieselsäureäthers und*  
 h Einwirkung von Zinkäthyl und  
 reäther erhielt Ladenburg die

|       |                                               | Siedepunkt |
|-------|-----------------------------------------------|------------|
| äther | $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_2$ | 166.5°     |
| er    | $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_2$ | 159°       |
| her   | $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}$   | 155.5°     |
|       | $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$           | 158°       |
|       | $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$   | 107°       |

Zinkäthyl wirken beim Erwärmen  
 , doch hört die Reaction bald auf  
 selbst durch stärkeres Erhitzen nicht  
 Natrium zugesetzt, so wird schon  
 niederer Temperatur eine lebhaft  
 dabei scheidet sich Zink ab, es tritt  
 Flockung ein und diese dauert selbst  
 alles Natriums fort. Die Reaction  
 bei gelindem Sieden der Flüssigkeit  
 eichen. Die Reduction geht schritt-  
 weise meist eine Verbindung überwiegt,  
 die fractionirte Destillation rein er-  
 handelt es sich um die Darstellung  
 dieser Reihe, so verwendet man  
 theile von Kieselsäureäther und Zink-  
 reducirten Flüssigkeiten auf ihren  
 zt danach die weiter zuzusetzenden  
 und Natrium ab, was Ladenburg  
 erörtert. Die Bildung dieser Re-  
 tentweder auf einem wahren Reduc-  
 det ein Austausch der Oxäthylgrup-

. 1864, 800; im Ausg. Deutsch. ch. Ges.  
 ll. Am. J. [3] 2, 458; Bull. soc. chim. [2]  
 2] 2, 1037; Chem. Centr. 1871, 691.



pen des Kieselsäureäthers mit den A  
äthyls und des sich während der Rea  
äthyls statt. — *Orthosilicopropionäthe*  
Mit wässriger Jodwasserstoffsäure  
propionäther schon bei gelindem E  
pionsäure :



Die nach der früheren Angabe ab  
hielt noch 4 Proc. Kieselsäure. Dur  
benzoyl mit Silicopropionäther in d



geforderten Mengenverhältniß auf  
hitzen des bei nachheriger Destilla  
gehenden mit Chlorbenzoyl und Fra  
erhielt L a d e n b u r g eine kleine M  
reinem) *Silicopropiontrichlorid* oder  
 $\text{SiC}_2\text{H}_5\text{Cl}_3$  (2). Phosphorsuperchlorid  
dem Erwärmen auf den Silicop  
Gleichung :



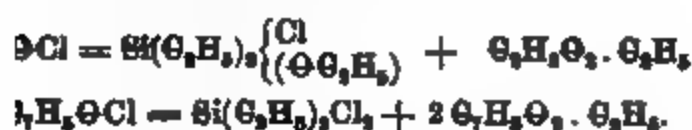
Die Verbindung  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$   
153° über und konnte selbst durch  
nirte Destillation nicht von dem I  
trennt werden. — Der *Siliciumdiäthyl*  
*ketonäther*)  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  ist ei  
riechende Flüssigkeit, die bei 155·8°  
bei 0° = 0·8752. Die Dampfdichte  
Molekulargewicht 173·9 (ber. 176).  
beständig, in Wasser unlöslich, in  
löslich. Er unterscheidet sich vom  
dadurch, daß er durch alkoholische  
gegriffen, und daß durch concentrir

geschieden wird. Auch gegen Kalit-  
tändiger als Orthosilicopropionäther,  
m Erhitzen damit nach der Gleichung:



en mit Acetylchlorid oder Benzoyl-

Siliciumdiäthyläther die Aethoxyl-  
tome aus, indem gleichzeitig Essig-  
ureäther gebildet wird :



als in zugeschmolzenen Röhren bei  
werden. Je nach den zugesetzten

man entweder *Siliciumdiäthylchlor-*

$\text{Cl}$ , das bei  $148^\circ$  siedet, oder *Silicium-*

$\text{Cl}_2$ , das bei  $129^\circ$  siedet. Beide

schende Flüssigkeiten, deren Geruch

iums erinnert. Sie verbrennen mit

ne unter Hinterlassung von Kiesel-

erpufft schwach, wenn er mit Luft

l. Beide werden durch Wasser und

er Wärmeentwicklung zersetzt und

lüssigkeiten. Das Chlor löst sich in

durch Oxacetyl vertreten, wenn man

ure und Essigsäureanhydrid erwärmt.

ng des Siliciumdiäthylchlorids durch

ure entstehende *Siliciumdiäthyloxyd*

$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\Theta$  ist ein säher, fast ge-

sen Siedepunkt weit über dem des

en scheint und der selbst bei  $-15^\circ$

Es konnte nicht ganz rein erhalten

die Analysen nur annähernd mit der

berein. Es verbrennt mit glänzender

lassung von Kieselsäure. In Aether

schwer in Alkohol, nicht in Wasser.

versucht, an das Siliciumdiäthyloxyd

Reduktion  
produkte des  
Kieselsäure  
äthers.

Reductions-  
producte des  
Kieselkern-  
äthers.

Wasserstoff zu addiren. Wird es concentrirter Kalilauge gekocht, so Lösung und scheint die Reaction der



zu entsprechen. Es verhält sich analog dem Diäthylketon (1). Da entsteht auch beim Erwärmen von S bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure



Ladenburg hält es für identisch mit Krafts (2) bei der Oxydation erhaltenen Körper. — Der *Silicoheptyl* ist eine farblose, bei 153° siedende Flüssigkeit, die an der Luft beständig ist, sich mit Alkohol mischt und in Wasser unlöslich ist.

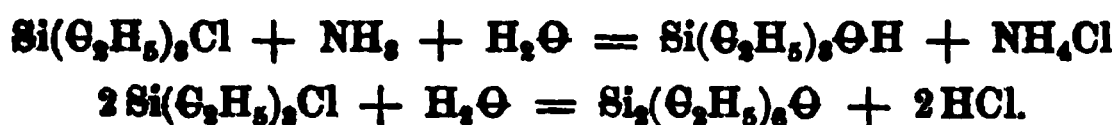
0.8414 und 0.8393. Die Dampfdichte als Molekulargewicht 161.6 (berechnet) kochen mit Wasser auf 250° wird er mit wässrigem Ammoniak und von Anilin bei 250° nicht angegriffen. Beim mehrfachen Erhitzen mit Acetylchlorid auf 180° liefert er nach



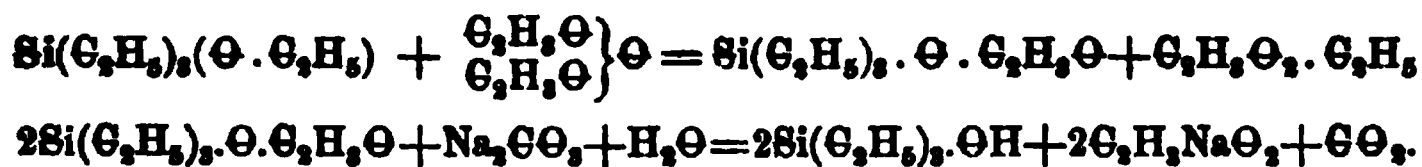
das *Silicoheptylchlorid* (*Siliciumtriäthylchlorid*). Dieses ist eine farblose, an der Luft beständige Flüssigkeit, die mit glänzender grüngesäumter Oberfläche. Nach der Destillation bleibt ein weißer Rückstand zurück, der stechend und campherartig riecht. Siedepunkt bei 0° = 0.9249. Durch Wasser wird es zerlegt; absoluter Alkohol scheint in der Wirkung zu sein, während durch Silber abgeschieden wird. Cyanquebrade eine ätherische Lösung des Chlorids

(1) Jahresber. f. 1867, 241. — (2) Jahresber. f. 1867, 241.

angegriffen. Auch Versuche, das Chlor durch Wasserstoff (durch Behandlung mit Natriumamalgam und Eisessig) zu ersetzen, waren erfolglos. Mit Anilin liefert das Silicoheptylchlorid salzs. Anilin. Beim Eintröpfeln des Chlorids in wässeriges Ammoniak scheidet sich *Triäthylsilicol* (*Silicoheptylalkohol*, *Silicoheptyloxydhydrat*)  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$  aus, das fast rein ist, wenn Erhitzung und Sauerwerden der Flüssigkeit vermieden wurde, anderenfalls aber *Silicoheptyloxyd* (*Siliciumtriäthylloxyd*)  $\text{Si}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{O}$  (s. u.) enthält :

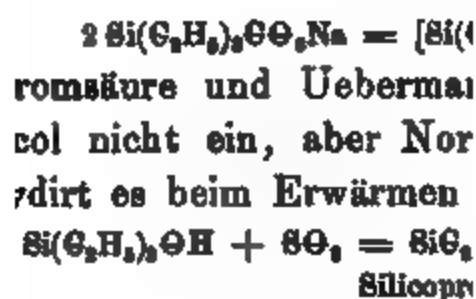


Triäthylsilicol kann auch in der Weise erhalten werden, daß man durch längeres Erhitzen von Silicoheptyläther und Essigsäureanhydrid auf 250° zunächst den *Silicoheptylessigäther*  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  darstellt und diesen dann kurze Zeit mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat kocht :



Das Triäthylsilicol ist eine farblose zähe Flüssigkeit von starkem Camphergeruch, die mit glänzender Flamme unter Hinterlassung von Kieselsäure verbrennt. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich wenig in Sodalösung und läßt sich mit Aether und Alkohol mischen. Siedepunkt 154°. Spec. Gew. bei 0° = 0.8709. Die Dampfdichtebestimmung ergab als Molekulargewicht 134.8 und 124.3 (berechnet 132). Das Triäthylsilicol verhält sich den Alkoholen ähnlich. Acetylchlorid entwickelt damit unter beträchtlicher Temperaturerhöhung Salzsäure; die dabei entstehenden Producte haben keinen constanten Siedepunkt. Natrium reagirt in der Kälte nur wenig auf Triäthylsilicol, erwärmt man aber gelinde oder besser verdünnt man mit absolutem Aether, so löst sich das Natrium unter sehr energischer Wasser-

Entwicklung auf und verdünnte Lösungen angeht eine weisse amorphe Substanz, die als *Silicol* bezeichnet ist. Einmal wurde es in rhombischen Prismen erhalten, die zerflüsslich und zerfließend in der brennenden Flamme und giebt mit verdünnter Salzsäure einen deutlichen Silicolgehalt. In verdünnter Salzsäure scheidet sich unter Erwärmen amorphes, in Aether unlösliches *Natrium Silicolum*  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  aus. In flüssigem Silicol durch Schmelzen mit Aether getrennt, zerfließt es an feuchter Luft zerfließend ab und hinterlässt eine Substanz, die bezeichnet:

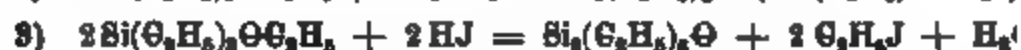


Es reagiert in der Kälte nicht, es aber zu erhitztem Wasserstoff und entsteht nicht unzersetzt destilliert gegen essigs. Kalium. Erwärmen mit Kalilauge das Silicol übergeht, die mit 250° siedet. Wird Trisilicol siedender Jodwasserstoff, so bildet sich Siliciumdiäthyl-ox



Erwärmt man höher oder höher, so entstehen kohlen-

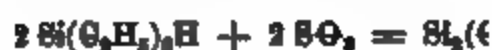
ähnlicher Weise wirkt Jodwasserstoffsäure auf Siliciumtriäthoxyd ein. Die meisten Reagentien, welche Alkohol in Aether überführen, bewirken die analoge wandlung des Triäthylsilicols in Siliciumtriäthyl- Letzteres entsteht 1) durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Triäthylsilicol, wobei eine sehr leb- Reaction eintritt, die durch Erwärmen im Wasserbade Ende geführt wird, 2) durch Lösen von Silicoheptyl in kalter concentrirter Schwefelsäure und Eingießen in kalten Lösung in kalt gehaltenes Wasser, 3) durch Erwärmen von Silicoheptyläther mit bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure am Rückflusskühler, 4) durch Behandeln von Siliciumtriäthyl-chlorid oder -bromid mit nicht zu verdünnter Kalilauge, wobei gewöhnlich etwas Silicol gelöst wird :



Das *Siliciumtriäthoxyd* (1) ist eine fast geruchlose, syrupöse Flüssigkeit, die bei 231° siedet. Spec. Gew. bei 0° = 0.8590. In kalter Schwefelsäure löst es sich, wird durch Wasser unverändert wieder daraus gefällt; Erwärmen der Lösung in Schwefelsäure entsteht Silicol. Der *Silicoheptylessigäther*  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_{15}$ , dessen Bildung schon oben erwähnt wurde, ist ein bei 168° siedende farblose Flüssigkeit, die angenehm ätherisch und gleichzeitig nach Campher und Essig riecht. Gew. bei 0° = 0.9039. Die Dampfdichtebestimmung gab als Molekulargewicht 165.1 (berechnet 174.0). Alkohol und Aether ist er löslich. Beim Stehen an Luft wird er langsam zersetzt. Wasser oder verdünnte Sodalösung zerlegen ihn bei gewöhnlicher Temperatur.

(1) Jahresber. f. 1865, 466; f. 1870, 250.

beständig. — Da bei der Bildung von  $(C_6H_5)_3SiH$  (s. o.) größere Mengen nachgewiesen wurden, so wurde nun nur in kleinen Mengen untersucht. heptylsilhydrat ist eine farblose Flüssigkeit, deren Geruch an Äther erinnert. Es ist in Wasser unlöslich, in Äther und in der Luft ist es beständig. Dichte. Spec. Gew. bei  $0^\circ = 0.8341$ . Molekulargewicht. Bestimmung ergab als Molekulargewicht 266. Durch rauchende Salpetersäure von Heftigkeit zerfällt in Schwefelsäure geträufelt und zerfällt in Siliciumdiäthoxyd



Man lässt Brom zu stark gelbem Niederschlag in einem mit Rückflussvorrichtung versehenen Kolben, zutröpfeln, erwärmt mit dem Bromzusatz fortwährend, so entweicht Brom, heptylsilbromür (*Siliciumheptylbromür*) (*Siliciumheptylbromür*) bei  $161^\circ$  siedet. Zersetzt wird durch Wasser erst in heptylsilhydrat und liefert mit wässriger Ammoniak leicht Siliciumtriäthoxyd, Ammoniak entsteht daneben Siliciumtrichlorid, wird weder durch rauchende Salpetersäure noch durch Nordhäuser Schwefelsäure zerlegt. Dichte. Spec. Gew. bei  $0^\circ = 0.8341$ . Zersetzungsproducten wurden Kohlenstoff und Silicium erhalten, von denen noch weiter untersucht werden konnte.

Im Anschluß an Seine früher besprochenen Untersuchungen (1) theilt A. Ladenburg (2) Weiteres über das *Stanntriäthyl*  $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$  mit. — Aus alkoholischer Quecksilberchloridlösung fällt Stanntriäthyl sofort Quecksilberchlorür aus, das bei weiterem Zusatz der Zinnverbindung zu Quecksilber reducirt wird. Stanntetraäthyl zeigt diese Reaction nicht. — Jodäthyl wirkt in der Kälte nicht auf Stanntriäthyl ein. Werden beide Körper gegen  $220^\circ$  erhitzt, so bildet sich Stanntriäthyljodür nach der Gleichung :

Stann-  
triäthyl.

Stanntriäthyl und Monochloressigsäure wirken beim schwachen Erwärmen lebhaft auf einander ein. Es entweicht viel Gas und die zuletzt tiefbraun werdende Flüssigkeit liefert beim Destilliren hauptsächlich Stanndiäthylchlorid :



Flüchtige Säuren entstehen dabei nicht. *Stanntetraäthyl* wird in ähnlicher Weise zerlegt. Der dabei verbleibende Rückstand besteht fast ganz aus Stanndiäthylchlorid. — Chloressigäther wirkt auf Stanntriäthyl erst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf  $250^\circ$  ein. Beim Oeffnen des Rohres entweichen kohlenstoffhaltige Gase und der Rückstand enthält grose Mengen von Stanntriäthylchlorid. Wird derselbe mit Kali gekocht, so scheidet sich beim Erkalten Stanntriäthyloxydhydrat aus. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält keine Bernsteinsäure. — Stanntetraäthyl zersetzt den Chloressigäther erst gegen  $300^\circ$ , wobei Stanndiäthyl- und Stanntriäthylchlorid entstehen. — Ladenburg bezweifelt die Existenz der Verbindung  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$  oder  $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}_2$ , die Frankland (3), Löwig (4), sowie Cahours (5) erhalten haben wollen.

(1) Jahresber. f. 1870, 360 u. 508. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 19; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 86; Bull. soc. chim. [2] 15, 69; Chem. Soc. J. [2] 223. — (3) Jahresber. f. 1859, 412. — (4) Jahresber. f. 1852, 577. — (5) Jahresber. f. 1859, 424.



*stannetriäthylphenyl*  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$   
 durch Einwirkung v  
 Moleküle von Stann  
 es mit dem gleichen  
 tion verläuft ruhig u  
 ung. Nach mehrtä  
 is Aether nachgewas  
 Rückstand in einer  
 . Nach wenigen De  
 254° siedendes Sta  
 ose, nicht unangenehn  
 bei Luftzutritt theilwe  
 nit leuchtender und r  
 n von Zinn. Es löse  
 i Alkohol, schwer i  
 Wasser. Es bricht d  
 1.2639. Rauchende  
 beim Erwärmen tritt  
 ner Lösung von sal  
 scheidet sich sofort  
 Stanntriäthyl und D  

$$3\text{C}_6\text{H}_5 + 3\text{AgNO}_3 = 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 3\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$$
 anntriäthylphenyl mi  
 t die Farbe deasselbe  
 che Moleküle zur Re  
 lrt werden. Dabe  
 benzol, aber kein Jod  

$$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{C}_6\text{H}_5 + \text{J}_2 =$$
 hender Salzsäure lie  
 nd Stanntriäthylchlori  

$$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{HCl} =$$

de, Ketone, Chinone.

kt heftig auf Zinnchlorid ein.  
dem Chlorid, das sich in  
erbundenen Kolben befindet  
hher zum Sieden, so erhält  
krystallmasse, die ein Gemeng  
 $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$  mit



nirte Destillation trennt man  
nan die Krystallmasse vielfach  
ig ungentügenden Mengen ver  
rmt, wobei schliesslich das  
del zurückbleibt, das nur sch  
t und erst in der Kälte er  
zwischen Fließpapier gepres  
und über Schwefelsäure getre  
Wege konnte es nicht ganz  
krystallisirt in kleinen sch  
t in Wasser und verdünnter  
und Aether leicht löslich. So  
moniak wird es in eine in V  
sliche, in Säuren lösliche Verbi

---

eilte weitere Erfahrungen üb  
der Spiritusfabrikation mi  
ekulé brieflich hierauf bezt  
nilt und einige Präparate zur  
Veinzierl hatte beobachtet

1871, 718; im Anz. Chem. Cent  
187; Bull. soc. chim. [2] 18, 371

ctification des flüchtigeren, w  
 inden Antheils des Vorlaufs  
 e Product bei etwa  $-8^{\circ}$  we  
 id dafs bei einer zweiten Re  
 g in der bei  $40$  bis  $50^{\circ}$  über  
 fand weiter, dafs manche D  
 oder erwärmt und sogar in  
 ie Kekulé und Zincke (1  
 über das sogenannte Chlo  
 fand nun, dafs die weifs  
 waren. Die flüssigen P  
 aus *Aldehyd*. Bei neuen Re  
 ung des Destillates nicht v  
 onnte aus den Antheilen,  
 $60^{\circ}$  aufgesammelt hatte,  
 1 *Paraldehyd* gewonnen v  
 eraus, dafs in dem frisch  
 Aldehyd eine flüchtige Subst  
 hnlicher Weise, wie dies für  
 u. s. w. nachgewiesen wor  
 modificirend eingewirkt hatte.  
 g wirkenden Substanz konnte  
 ermittelt werden, aber es wu  
 en von Salpetersäure, Unte  
 riger Säure auf Aldehyd i  
 l einwirken, wie Salzsäure,  
 während Krämer und Pin  
 ldehyd auf den Kohlenfiltern  
 ls gebildet werde, ist Kek  
 ion bei der Gährung entsteht  
 dafs die sogenannte salpetrig  
 1 Masse eintrete, wenn die d  
 en Flüssigkeiten reich an

seien, und daß hierbei durch die sich zersetzende Salpetersäure ein Theil des Alkohols in Aldehyd verwandelt werde. Auf die Bemerkung von Kekulé, es sei wahrscheinlich, daß das von Krämer und Pinner im Vorlauf aufgefundene *Acetal* nur Paraldehyd gewesen sei, antworten G. Krämer und A. Pinner (1) und beweisen durch Anführung der Analyse und Dampfdichtebestimmung die Richtigkeit ihrer Angabe. Aldehyd und Alkohol vereinigen sich auch bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit (einigen Monaten) zu Acetal. Der von Ihnen untersuchte Vorlauf hatte ein halbes Jahr lang gelagert und enthielt bedeutende Mengen davon, während es in frischerem Vorlauf nicht aufgefunden werden konnte. Auch die Gegenwart von Metaldehyd und Paraldehyd hatten Krämer und Pinner constatirt. Die Hypothese Kekulé's bezüglich der Entstehung des Aldehyds bei der Gährung halten Sie für unwahrscheinlich, da der Gehalt von salpeters. Salzen in den Kartoffeln zu verschwindend klein sei, um die bedeutenden Mengen Aldehyd zu liefern. Beim Durchpassiren des Alkohols durch die Kohlenfilter tritt stets eine bedeutende Erwärmung ein, was auf eine chemische Action hinweist.

„Vorlauf“  
der Spiritus-  
fabrikation.

J. Pierre und E. Puchot (2) beobachteten, daß beim Mischen von *Acetylaldehyd* mit Aethylalkohol eine Contraction unter Wärmeentwicklung eintritt. Aldehydhaltige alkoholische Destillate, welche zwischen 65 und 75° übergegangen waren, erwärmten sich nach einiger Zeit von selbst um 15, 20 und sogar 25°. Diese Erwärmung wurde manchmal bei Producten beobachtet, welche mittelst Eis oder einer Kältemischung condensirt worden waren (3).

Acetylaldehyd  
gegen  
Aethyl-  
alkohol.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 787; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 722; Chem. Soc. J. [2] 9, 1188; Bull. soc. chim. [2] 18, 274. — (2) In der S. 371 angeführten Abhandlung. — (3) Reiner Aldehyd ist nicht so veränderlich, wie häufig angenommen wird; ein im Jahr 1844 dargestelltes Präparat zeigte noch keine Veränderung.

Acetaldehyd-  
ammonium.

Aus Versuchen von Ad. Schrö. daß das *Acetaldehydammonium* zwei normale Raumerfüllung zeigt und die Dissociation eintritt. Es wurde gefunden bei 100°; 30·36 bei 160°; 27·77 bei 11

Acetaldehyd  
gegen Chlor.

A. Pinner (2) hat gefunden, von Chlor in Acetaldehyd (3) *Acetochloral* wenn die dabei entstehende Salzsäure Marmor sofort gebunden wird. Es wurde Acetaldehyd verwendet, da ohne die Gas die Salzsäure den Marmor unangegriffen wurde mit Eis gekühlt und dann allmählich erhitzt. Bei nachheriger Destillation trat *Acetochloralhydrat* charakteristische Erscheinung, daß zuerst das feste Hydrat im Kühle sich absetzt. Durch Versetzen des Rückstandes mit der vierfachen Menge concentrirter Salzsäure und Abdestilliren wurde etwa  $\frac{1}{3}$  vom Gewicht des Acetaldehyds an *Acetochloral* erhalten.

Verbindung  
von Aldehyd  
und Sulf-  
aldehyd.

A. Pinner (4) hat vergeblich versucht, eine Verbindung von Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung mit Acetaldehyd zu bilden. Er erhielt eine *Verbindung von Aldehyd und Sulfaldehyd*  $C_2H_4O + C_2H_4S$  als ein Oel, das bei -10° schmilzt und bei 35° unter Zersetzung übergeht, wobei Anfangs reiner Aldehyd übergeht, später den äußerst widerlichen Geruch des *Acetochlorals*. Direct verbinden sich Aldehyd und

(1) In der S. 514 mitgetheilten Abhandlung. — (2) Ges. Ber. 1871, 256; im Ann. Chem. Centr. J. [2] 1, 394; Bull. soc. chim. [2] 18, 217. 1870, 602. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 187. — (4) Centr. 1871, 356; Bull. soc. chim. [2] 18, 21. 1871, 383; Zeitschr. Chem. 1871, 461. — (5) Jahres

gewöhnlicher Temperatur, und beim Digeriren bleibt letzterer unverändert, während der Aldehyd Theil in Crotonaldehyd übergeht. Säuren spalten den in sich ausscheidenden festen Sulfaldehyd und Ader in Lösung bleibt. Man erhält daher durch Erhitzen von Schwefelwasserstoff in stark angesäuerten Lösungen nur den festen Sulfaldehyd. Das Oel hatte eine Dichte von 61.3 und 59.4, während sich bei der Analyse die Verbindung sich in Aldehyd  $C_2H_4O$  und Sulfaldehyd  $C_2H_4S_2$  zerlegt, die Zahl 61.2 berechnet.

Nach G. Krämer und A. Pinner (1) bleibt *aldehyd* beim Erhitzen mit Ammoniak auf  $120^\circ$  unverändert.

Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von *Chloraldehyd* und Verdunsten des Aethers erhält man, nach Abeljan (2), lange, große, rechtwinklig perlmutterglänzende Krystalle, welche in Aether unlöslich sind und bei  $136^\circ$  schmelzen. Zwei Chloranalysen ergaben im Mittel 61 Proc. Cl, so daß es sich um eine Verbindung von der Formel  $C_2H_3Cl_2.NH_3$  handelt, ein Polymeres davon vorliegt.

E. Paterno und G. Pisati (3) haben die Einwirkung von *Phosphorsuperchlorid* auf *Dichloraldehyd* untersucht. Der Dichloraldehyd war nach Paterno (4) durch Oxidation von Dichloracetal mit Schwefelsäure dargestellt. Das Destillat wurde mit Phosphorsäureanhydrid rectificirt, wobei sich Schwefelsäureanhydrid und Chlorwasserstoff entwickelten, und das bei nachheriger Destillation bei  $88$  und  $90^\circ$  Uebergehende nochmals rectificirt. Das Destillat enthielt er nur noch etwas schwer zu entsaltende Salzsäure. Durch Zutropfen zu der berechneten

(1) In der S. 505 angeführten Abhandlung. — (2) In der mitgetheilten Abhandlung. — (3) Gazz. chim. ital. 1871, 461; J. pr. Chem. [2] 4, 175; Zeitschr. Chem. 1871, 385; Ch. 1871, 674. — (4) Jahresber. f. 1868, 480.

phosphorsuperchlorid, das sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben aus dem Productes mit Wasser und Destillat abgetrennt wurde die Verbindung  $C_2H_2Cl_4$  erhalten, das nach dem Trocknen mit Rectificiren fast vollständig bei  $147^\circ$  (760 mm Druck) überging. Es erwies sich als identisch mit dem von Berthelot und Jungfleisch erhaltenen Acetylentetrachlorid. Paterno und Berthelot sind wahrscheinlich, dass das von Reichenow erhaltene Chlorür des zweifach-gechlorten Aethyläthers (2) beschriebene Chlorür mit dem Acetylentetrachlorid identisch ist. Das Acetylentetrachlorid ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die in Wasser löslich ist, sich mit Alkohol und Aether mischt, dem Chloroform ähnlich riecht, im Anstrich brennend und unangenehm schmeckt.

Die Dichte ist  $d_{20} = 1.614$ , bei  $24.3^\circ = 1.578$ , bei  $100^\circ = 1.414$ . Schon von Berthelot und Jungfleisch aus einer wässrigen Kalilösung daraus erhaltene, durch Abdampfen erhaltene Verbindung  $C_2HCl_3$  liefert nach Paterno bei Einwirkung von überschüssigem Antimonchlorid bei Behandlung der Masse mit Wasser eine schon früher von Paterno (3) durch Einwirkung von phosphorsuperchlorid auf Chloral erhaltene Verbindung  $C_2HCl_3$  (Siedepunkt  $158^\circ$ ). Wird mit überschüssiger Dichloraldehyd mit Phosphorchlorid behandelt, so entsteht neben sehr wenig Chloraldehyd ein Product eine bei  $250^\circ$  siedende Verbindung, die als sechsfach gechlorter Aethyläther betrachtet werden kann.

V. Meyer und L. Dulk (4) haben durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Chloralalkoholat

(1) Jahresber. f. 1869, 885. — (2) Jahresber. f. 1869, 505. — (3) Deutsch. ch. Z.

*alkoholat*  $\text{CCl}_3\text{-GH} \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  erhalten. Die Reaction tritt unter Salzsäureentwicklung schon in der Kälte ein und wird durch Erwärmen im Wasserbad am Rückflusskühler vollendet. Durch Eingießen des erkalteten Productes in Wasser, öfteres Waschen mit Wasser und Rectificiren über Chlorcalcium erhält man das Acetylchloralalkoholat als ein farbloses wasserhelles Oel von angenehmem, dem des Chloracetylchlorals ähnlichen Geruch. Es siedet constant und unzersetzt bei  $198^\circ$  (uncorrigirt). Spec. Gew. bei  $11^\circ = 1.327$  (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur). Es ist sehr beständig und wird selbst beim Kochen mit concentrirter Kalilauge nicht merklich angegriffen. Beim Rectificiren des rohen Acetylchloralalkoholats wurde in nicht unerheblicher Menge ein unter  $130^\circ$  siedendes Product abgeschieden, aus dem jedoch durch weitere fractionirte Destillation keine reinen Verbindungen isolirt werden konnten. — Bei mehrstündigem Erhitzen von Chloral mit Essigsäureanhydrid auf  $150^\circ$  vereinigen sich beide ohne Bildung von Nebenproducten zu *Diacetylchloralhydrat* (*Diacetyl-Trichloräthylidenglycol*)  $\text{CCl}_3\text{-GH} \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ .

Dieses ist ein wasserhelles, mit Wasser nicht mischbares Oel, das unzersetzt bei  $221$  bis  $222^\circ$  (uncorrigirt) siedet. Spec. Gew. bei  $11^\circ = 1.422$  (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur). Der Geruch ist dem der vorigen Verbindung ähnlich, doch weniger angenehm. Kalilauge ist in der Kälte ohne Einwirkung, beim Kochen tritt jedoch sogleich der Geruch des Chloroforms auf. — Eisessig und Chloral wirken beim Mischen lebhaft auf einander ein und liefern eine Flüssigkeit, die bei langsamem Verdunsten schöne Krystalle absetzt. — Bringt man (durch Destillation über Zinkoxyd von Salzsäure befreites) Chloral zu wasserfreiem Trimethylamin, indem man dabei durch eine Kältemischung kühlt, so vereinigen sich beide unter Zischen zu einer weißen Krystallmasse, die in Wasser, Alkohol



und Aether leicht löslich ist und dar  
den Prismen krystallisirt, die bei  
Die Dämpfe von Trimethylamin u  
einander dicke weisse Nebel. —  
finden Meyer und Dulk eine  
Ansicht, daß das Chloralhydrat als  
 $\text{CCl}_3\text{-GH}\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  aufzufassen sei.

Chloral gegen  
Alkohole und  
Amide.

O. Jacobsen (1) beschreibt  
des Chlorals mit Alkoholen und An  
Addition von Chloral mit den betreffe  
Den Schmelzpunkt des *Chloralhydrat*  
50 bis 51°, den Siedepunkt zu 9  
schmilzt bei 56 bis 57° und siede  
*Chloralmethylalkoholat*  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}\cdot\text{C}$   
Hydrat sehr ähnliche, etwas hydr  
schmilzt nahe über 50° und siedet  
*alkoholat*  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}\cdot\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$  (2)  
Nadeln, ist fast unlöslich in Wasse  
kohol und Aether. Beim Erhitze  
nicht zersetzt, sondern sinkt als sch  
die unter der Flüssigkeit erst bei st  
erstarrt. Es schmilzt bei ca. 56° u  
— *Chloralcetylalkoholat*  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}\cdot\text{C}$   
Gruppen mikroskopischer Nadeln.  
felsäure zersetzt die Alkoholate un  
betreffende Aetherschwefelsäure.  
aromatischen Reihe verbindet sich (  
*Acetamid*  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}$  ist in k  
lich, so daß es durch Auswaschen le  
Chloral oder Acetamid befreit v  
Wasser löst es ziemlich reichlich

(1) Ann. Chem. Pharm. 1867, 248;  
259; Zeitschr. Chem. 1871, 129; Bull. soc  
Sci. J. [2] 9, 267. — (2) Jahresber. f. 18

ombischen Krystallen aus, die kein Chloral gegen Alkohole und Amide.  
en. In Alkohol ist es leichter löslich,  
ether ist es unlöslich. Schmilzt bei  
ch bei weiterem Erhitzen in Chloral  
*Chloral-Benzamid*  $C_2HCl_3\Theta \cdot C_7H_7\Theta N$   
ol in rhombischen oder sechseitigen  
löslich in kaltem, schwer löslich in  
dem es beim Erkalten unverändert  
krystallisirt. Es schmilzt bei  $146^\circ$   
eiterem Erhitzen in seine Compo-  
*larnstoff*  $C_2HCl_3\Theta \cdot G\Theta(NH_2)_2$  erhält  
1 Chloral zu überschüssiger nahezu  
von Harnstoff als eine zusammen-  
he Masse. In ziemlich großen, wohl-  
rhombischen Krystallen (Comb. :  
e Verbindung erhalten, wenn so ver-  
gewendet werden, daß die Krystalli-  
gen Tagen beginnt. Ist in Wasser  
ler Hitze sehr leicht, in der Kälte  
ilzt bei  $150^\circ$  unter Zersetzung. Die  
fert beim Erhitzen auf  $140^\circ$  ameisen-  
d Chloroform. Wird eine nahezu ge-  
g mit überschüssigem Chloral versetzt,  
t der *Chloral-Harnstoff*  $2(C_2HCl_3\Theta)$ .  
tlich krystallinische Masse ab. Die-  
ilt man durch Erhitzen von trockenem  
al auf  $100^\circ$ , Waschen mit heißem  
. Alkohol und Verdunsten der alko-  
kleinen sechseitigen Tafeln oder in  
deln, die unter Zersetzung bei  $190^\circ$   
in heißem Wasser fast unlöslich; löst  
– Die beschriebenen Verbindungen des  
werden von verdünnten Säuren nicht  
1 beim Erhitzen mit Alkalien dieselben  
die ihre Componenten für sich geben

Chloral gegen  
PCl<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>.

E. Paterno (1) hat durch Einwirkung von bromphosphor PCl<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> auf Chloral die Verbindung erhalten. Diese ist eine farblose, steife Flüssigkeit, die sich ohne bemerkbar zerstreutes Licht aufbewahren läßt, in der sich gelb färbt. Sie besitzt einen campherartigen Geruch, löst sich leicht in Aether, ist in Wasser unlöslich und erstarrt in Kältemischung aus Kochsalz und Schnee. Unter Druck siedet sie unter theilweiser Zersetzung, destillirt bei einem Druck von 14 bis 15 mm bei 93 bis 95° und destillirt auch mit Wasser unverändert. Spec. Gew. bei 0° = 2.317; bei 99.8° = 2.129 (bezogen auf Wasser). Brechungsindex für die Linie D ist bei 20° für h, bei 26.2° = 1.53403; für F bei 20° = 1.53403. Alkoholische Kalilauge wirkt heftig darauf, es steht neben anderen Producten eine aromatische, ölige, zwischen 143 und 160° siedende Verbindung, wahrscheinlich die Formel C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> zukommend.

Chloral-  
hydrat.

In einer Abhandlung über Darstellung des Chloralhydrats führt E. Jacobsen verschiedene Methoden der Darstellung des Chloralhydrats an.

Chloralalkohol  
kocht gegen  
Phosphor-  
superoxyd.

Nach L. Henry (4) tritt bei Gegenwart einer Mischung gleicher Moleküle von Chloral und

(1) Gazz. chim. ital. 1871, 590. — (2) Dingl. polyt. J. 1871, 116. — (3) Da v. Silesen, Aldehyd enthaltender Rohspiritus zur Chloraldehyd wird, so ist es wahrscheinlich, daß dabei das Chloraldehyd (Jahresber. f. 1870, 608 u. 605, vgl. 466) durch die Einwirkung von Alkalien erhaltene Dichlorallyl aufserordentlich leicht unter beständigem Abscheiden, gebildet wird, was die leichte Zersetzungsorten erklären würde. Für medicinische Zwecke ist nur das aus Chloralhydrat dargestellte Chloraldehyd (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 101; im Ausz. Zeits. Chem. Centr. 1871, 162; Bull. soc. chim. [2] 1871, 101.

Phosphorsuperchlorid eine lebhafte Reaction ein, wobei <sup>Chloralalko-  
holat gegen  
Phosphor-  
superchlorid.</sup> Salzsäure entweicht. Durch Behandlung des Productes mit Wasser, Waschen mit Natriumcarbonatlösung, Trocknen mit  $\text{CaCl}_2$  und Rectificiren erhält man das constant und unzersetzt bei  $188^\circ$  (uncorrigirt) siedende *dreifach-gechlorte Chloräthyloxy-äthyliden*:  $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_4\Theta = \text{CCl}_3\text{-CH} \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5\Theta \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$  (1).

Es ist eine farblose, klare Flüssigkeit, von stechendem, campherartigem Geruch, von bittersüßlichem Geschmack, unlöslich in Wasser und neutral gegen Reagenspapiere; seine Dichte ist bei  $15^\circ = 1.4211$ . Beim Kochen mit concentrirter Kalilösung liefert es Chloroform. — Anknüpfend an die Entstehung dieses Körpers discutirt Henry die Frage, ob das Chloralhydrat und Chloralalkoholat als molekulare Verbindungen, oder als dreifach-gechlortes Aethylidenglycol und dreifach-gechlortes Monoäthyloxy-äthylidenglycol zu betrachten seien und giebt letzterer Auffassung den Vorzug. Henry ist der Ansicht, daß die Siedetemperatur  $95^\circ$  für das Chloralhydrat und  $115^\circ$  für das Alkoholat nicht die eigentlichen Siedetemperaturen, sondern die Dissociationstemperaturen sind.

L. Schäffer (2) machte Mittheilung über *Bromal* <sup>Bromal.</sup> und die bei der Fabrikation des Bromals entstehenden Nebenproducte. Die Darstellung des Bromals geschah in der Weise, daß das Brom gasförmig in relativ geringerer

(1) O. Jacobsen äußerte in der S. 885 angeführten Abhandlung Zweifel an der Richtigkeit der Angabe von Henry, daß diese Verbindung unzersetzt bei  $185$  bis  $190^\circ$  sich destilliren und mit Sodälösung waschen lasse. Hierdurch veranlaßt hat Henry (Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 434) Seine Versuche wiederholt und sie bestätigt gefunden. Der Siedepunkt des dreifach-gechlorten Chloräthyloxyäthylidens liegt unter einem Druck von 755 mm (uncorr.) bei  $188$  bis  $190^\circ$ . Die Dampfdichte wurde gefunden zu 7.8982 (ber. 7.7055). An feuchter Luft, oder in Berührung mit Wasser wird es schnell sauer, aber selbst bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser auf  $100^\circ$  blieb der größte Theil unzersetzt. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 866; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 382; Bull. soc. chim. [2] 1871, 214; Chem. Centr. 1871, 402.

n Alkohol zu  
 beschleunigt  
 lichst aussch  
 mäthyl, Brom  
 etwas unwe  
 100 und 130  
 säure, von 16  
 180° unter  
 nielt Dibrom  
 - Das Brom  
 nd ist bei  
 i 53·5° und  
 l. Das Brom  
 ie bei 44°  
 st in Wasse  
 h und zerfä  
 Schüttelt ma  
 ulfit mit Bro  
 las sich in  
 lie durch l  
 on werden.  
 chröder (2  
 ldehyd mit.  
 am. Spec. G  
 nmung erga  
 nonium zeig  
 g bei 160° g  
 wasserhaltige  
 14·31 gefund  
 nonium auch  
 unerfüllung

Schmelzpunkt  
 Jahresber. f.  
 468; im Ausz.  
 420; Bull. soc.

lenstoff wirken selbst beim Erhitzen auf <sup>Valeraldehyd.</sup> nander ein. Versetzt man ein Gemenge d und Schwefelkohlenstoff mit wässerigem ildet sich *Carbovaleraldin*  $C_{11}H_{12}N_2S_2$ . Es Wasser, löslich in kaltem Alkohol und in tallisirt aus letzterem in weissen Krystall- r Erhitzen an der Luft über den Schmelz- 15·5 und 117° gefunden wurde, zersetzt es h im Vacuum sublimiren. Zwei Dampf- gen bei 100 und bei 160° ergaben die d 60·04, wonach es 4 Vol. Dampf bildet. — von Chlor in zuletzt auf 145° erhitzten bis zur Sättigung und häufiges Rectificiren hält man eine zwischen 203 und 204° über- keit von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{12}Cl_2O$ , in Wasser, aber in Alkohol und Aether äusserst widerlichen Bockgeruch besitzt. 14° = 1·397. Sie verbindet sich weder h mit Alkalidisulfit, wird nicht von kalter ngegriffen und liefert beim Kochen mit tersäure ein Nitroproduct (nicht eine Säure), d Salzsäure in eine Base übergeht. Beim oholischer Natronlösung entsteht die Ver-  $Cl_2O$ , die sich auf Wasserzusatz als ange- griechendes Oel abscheidet, das nach dem chen 208 und 210° siedet. Spec. Gew. bei Leitet man einen langsamen Chlorstrom nden in 200 g durch eine Kältemischung ldehyd und destillirt das Product fractionirt, en zwischen 134 und 135° siedenden *Mono-* d  $C_8H_8ClO$ . Er ist isomer mit dem zerlegt sich nicht mit Wasser und wird und Ammoniak leicht angegriffen. Mit

ieb  
h i  
ei l  
ren  
in  
er,  
hya  
cho  
nfsa  
h v  
urtl  
n G  
Die  
U  
hyd

Es

Wa  
ösu  
n A  
re  
tarr  
eite  
41  
Es  
aus  
ler  
nzei  
ff  
enw  
erh  
den  
t.  
rdä  
ysta  
hol

Hyde, Ketone, Chinon

g von Selen. S  
ren Geruch. Mit  
Trockenes Am  
n.

(1) geht gewöhn  
ne Verbindung ei  
von *Natriumam*  
r oder wässerig-alk  
mann (2), n  
ei isomere Verbin  
linin(3) und ein

Wird das Bitter  
amalgam in der  
eise Isohydrobenz  
umamalgam auf e  
von Bittermandelö  
malgam) um so n  
gewandte Alkohol  
ist äußerst schwie  
engen vorhanden  
iederholtes Umkr  
hydrobenzoïn et  
oïn krystallisirt  
n seideglänzenden  
m Wasser und 40  
ol leicht löslich s  
obenzoin krystalli  
adeln, die Kryste  
erst rasch verwitte  
ausgebildeten com  
ch in 80 Th. sied  
Alkohol ist es leich

Ber. 1871, 758. — (2)  
1871, 244; Chem.  
7. — (3) Jahresber. f



i 8tägiger Behandlung sei  
 inumamalgam wurde es  
 gen lösen sich in Acetylcl  
 5. Beim Verdunsten de  
 om bei 30° hinterließ d  
 alkohol lösliche Krystalle (77°?), das Isohydrobenz  
 lechem erst nach längerem  
 ge Krystalle entstanden.  
 Masse klebrig und erst n  
 aus Alkohol wurden  
 lle erhalten, welche die 2  
 besaßen, bei 117 bis 118°  
 den krystallinischen Zu  
 abermaligem Erhitzen in  
 elzpunkt zeigten. Diese  
 mit dem von Lemprie  
 enbromid erhaltenen Essig  
 wie schon Zinin fand,  
 Salpetersäure in Benzoin  
 bei gleicher Behandlung  
 he der zuerst entstehen  
 eingießen in Wasser sel  
 gelbe Masse ab, aus w  
 charakterisirte und zur A  
 eschieden werden konnt  
 zoïn oder Isohydrobenzo  
 orid zusammen, so finde  
 eratur oder bei ganz gel  
 ge Reaction statt. In beid  
 stilliren des Phosphorox  
 urück, die mit Wasser ge  
 esser aus Toluol umkry

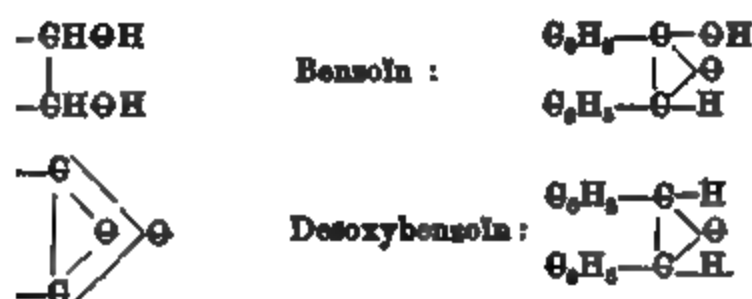
Bei den beiden auf diese Weise erhaltenen Verbindungen konnte selbst durch sehr sorgfältige Vergleichung keinerlei Verschiedenheit wahrgenommen werden. Beide waren in Alkohol, selbst in siedendem, äußerst schwierig löslich, krystallisirten aus Toluol in farblosen bei  $184^{\circ}$  schmelzenden Nadeln und hatten die Zusammensetzung  $C_{14}H_{12}Cl_2$ .

Um Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution Benzoïnreihe,  
Constitution. der Körper aus der Benzoïnreihe (Benzilsäure, Desoxybenzoïn, Hydrobenzoïn, Benzil, Stilben) zu gewinnen, hat Th. Zincke (1) Stilben, Benzoïn und Benzil der Oxydation unterworfen. — *Stilben* liefert bei Einwirkung von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure (1 Th.  $K_2Cr_2O_7$ ,  $1\frac{1}{2}$  Th.  $H_2SO_4$ ,  $4\frac{1}{2}$  Th.  $H_2O$ ) Bittermandelöl und Benzoëssäure, wie schon Limpricht und Schwannert (2) fanden. Die Bildung des Bittermandelöles erklärt sich leicht bei Annahme der Formel  $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$  für das Stilben. Wird *Benzoïn* in einer Retorte mit verdünnter Schwefelsäure (1 Th.  $H_2SO_4$  und 4 bis 5 Th.  $H_2O$ ) zum Sieden erhitzt und läßt man nun Kaliumdichromatlösung in kleinen Quantitäten zufließen, so destillirt sofort Bittermandelöl über und kann das Benzoïn auf diese Weise ziemlich vollständig in Bittermandelöl und Benzoëssäure übergeführt werden. Aehnlich wie Kaliumdichromat und verdünnte Schwefelsäure wirkt eine Lösung von Kaliumpermanganat, während verdünnte Salpetersäure und Arsensäure ohne Wirkung sind. *Benzil* wird schwieriger durch das oben erwähnte Oxydationsgemisch angegriffen, geht aber doch bei längerem Kochen damit glatt in Benzoëssäure über. — Es geht daraus hervor, daß Benzil resp. Benzoïn und Benzilsäure nicht in dem allgemein angenommenen einfachen Verhältniß stehen; Benzoïn und Benzil können nicht Aldehyd und Anhydrid der Benzilsäure sein. Zincke

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 886; Chem. Centr. 1871, 798. —

(2) Jahresber. f. 1867, 672.

da die folgenden Formeln am besten den  
sachen entsprechen :



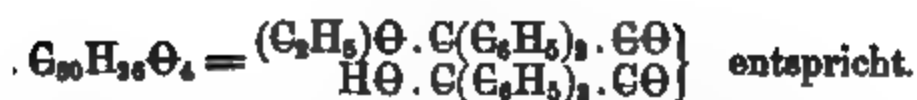
iteren Erörterungen müssen wir auf die  
eisen.

cht und H. Schwanert (1) theilten  
ig über *Benzoïn* mit. — Jena und  
haben früher gefunden, daß Benzoïn bei  
weingeistigem Kali nicht in Benzilsäure  
kleine, bei Ihren Versuchen erhaltene  
lsäure schrieben sie einer Verunreinigung

Benzoïns mit etwas Benzil zu. Lim-  
anert finden nun, daß beim Behandeln  
in mit weingeistigem Kali bei *Luftzutritt*  
teht. Vollzieht sich aber die Einwirkung  
n Röhren, so erhält man kein Benzil und  
säure, als der in den Röhren vorhandenen

Wird das Reactionsproduct mit Wasser  
von dem entstehenden Niederschlag ab-  
t mit Salzsäure übersättigt, so entsteht  
aus Benzoëssäure, Benzilsäure (3 bis 4 g  
n), und einer dritten Verbindung besteht,  
ena (3) erhalten und Tolanalcohol ge-  
impricht und Schwanert nennen  
*Aethyldibenzoïn*; Sie fanden, daß sie  
angab, der Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$ , sondern

Ges. Ber. 1871, 385; im Ausz. Chem. Centr.  
Chem. 1871, 502; Bull. soc. chim. (2) **11**, 260;  
536. — (2) Jahresber. f. 1870, 578. — (3) Jah-  
1870, 578.



Benzoin.

kochen der Fällung mit Wasser gehen Benzoë-Benzilsäure in Lösung, das Aethyldibenzoin bleibt zurück, welches dann aus alkoholischer Lösung in bei 200° schmelzenden Krystallen anschießt. Das Benzoin entsteht nicht aus dem Benzoin, wenn das geschlossenen Röhren mit weingeistigem Kali er-; aus der wässerigen Lösung des so erhaltenen fällt Salzsäure neben Benzoëssäure und Spuren säure die nicht krystallisirende Aethylbenzylsäure  $C_6H_5O_2$  (1). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid als Aethyldibenzoin das *Acetyläthylidibenzoin*  $\frac{C(C_6H_5)_2 \cdot CO}{C(C_6H_5)_2 \cdot CO}$  als bei 145° schmelzende Kry- An diese Verbindungen reiht sich das *Oxylepiden* n (2) an, das sich auch nach Versuchen von ht und Schwanert beim Erhitzen von Benzoin unter Schwefelsäure im Digerirkölbchen bildet :



hitzen eines Gemenges von Oxylepiden und mit Wasser auf 150° entstehen Lepiden  $C_{28}H_{20}O_2$  l, woraus es sich erklärt, warum Zinin bei der g von Salzsäure auf Benzoin diese beiden Körper, Oxylepiden erhielt.

attershall (3) hat den *Aldehyd der Naphtoë-*  $H_7 \cdot CHO$  durch Destillation eines innigen Ge- on naphtoës. und ameisens. Calcium dargestellt. ion verläuft wenig glatt. Erst bei sehr hoher ir wird das Gemenge breiartig und es destillirt ie, in der Vorlage theilweise erstarrende Flüssig- Zur Abscheidung des Aldehyds und namentlich

Aldehyd der Naphtoketone und der Iso-naphtoketone.

resber. f. 1870, 581. — (2) Jahresber. f. 1867, 416. — Chem. 1871, 292; in Ausz. Chem. Centr. 1871, 681; J. [2] 1057; Bull. soc. chim. [2] 106, 337.

zur Trennung desselben von dem in  
Destillat enthaltenen Naphtalin wurde  
direct für sich oder unter Zusatz  
mit einer concentrirten Lösung v  
Natrium geschüttelt, die entstehend  
gepresst und so lange mit Aether  
nichts mehr aufnahm. Daraus läßt  
durch Destillation mit verdünnter  
Er geht dabei mit den Wasserdämpf  
flüssiges Liquidum von eigenthümlic  
über. Er färbt sich an der Luft  
mäßig bräunlich, ist schwerer als  
280°, wobei ein kleiner Theil in  
sationsproducte übergeht. Bei Beh  
desselben in schwachem Alkohol mi  
stehen braune, unkrySTALLINISCHE,  
Producte. — Aus *Isonaphtoälsäure* w  
ein Aldehyd erhalten, der dem b  
physikalischen Eigenschaften sehr ä

J. Kachler (1) theilte eine U  
*salpeters. Campher* (2). Oxydirt man  
säure vom spec. Gew. = 1.37 und  
producte in einer Vorlage auf, so  
außer der grünblau gefärbten Salpe  
Campher  $2(C_{10}H_8O).N_2O_5$  als  
Flüssigkeit an. Gießt man die  
immer wieder in die Retorte zurück,  
lich etwa 20 Proc. des angewandten  
Campher, während gleichzeitig die  
säure auf 24 Proc. des angewandter  
Der durch Einleiten eines Stromes

(1) Ann. Chem. Pharm. 1859, 261;  
125; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 280  
1871, 498; Chem. Centr. 1871, 405; Bul  
Chem. Soc. J. [2] 9, 560. — (2) Vgl. Gmelin

säure oder Luft von Stickstoffoxyden befreite salpeters. Campher ist eine völlig farblose ölige Flüssigkeit von campherartigem, etwas säuerlichem Geruch. Beim Erhitzen in einer Retorte geht Anfangs ein kleiner Theil unverändert über, der grössere jedoch wird unter Entwicklung rother Dämpfe zersetzt und es destillirt etwas gefärbter Campher über. Mit Wasser gesteht er sofort zu einem Brei von Campher. Ebenso wird er schnell zersetzt, wenn Metalle, Metalloxyde, Ammoniak, Anilin, Phenol u. s. w. darauf einwirken. Dabei wird der Campher abgeschieden und die Salpetersäure wirkt in ihrer Weise weiter auf diese Substanzen ein. Starker Alkohol und Aether lösen ihn unverändert. Beim Sättigen mit Salzsäuregas wird der salpeters. Campher gelb und beim Erwärmen tritt der Geruch des Chlors auf; in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° erwärmt wird auch in diesem Fall der grösste Theil des Camphers ausgeschieden, ein kleiner so verändert, daß die Ausscheidung gelb gefärbt ist. Mit Potasche kann er geschüttelt werden, ohne sich zu verändern. Rauchende Salpetersäure löst ihn in der Hitze und giebt weiterhin die übrigen Oxydationsproducte des Camphers. Rauchende Schwefelsäure löst ihn mit tiefbrauner Farbe unter starker Erhitzung und Entbindung rother Dämpfe; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein dickliches braunschwarzes Oel von pfeffermünzähnlichem Geruch aus. Die dunkelbraune Lösung in englischer Schwefelsäure läßt auf Wasserzusatz stark gefärbten Campher fallen. Der salpeters. Campher löst Campher auf und verdickt sich damit. — Bezüglich der Camphoronsäure und der Oxycamphoronsäure vgl. diesen Bericht : Säuren, aromatische.

Salpeters.  
Campher.

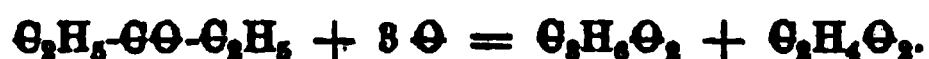
A. Popoff (1) hat eine Untersuchung über die

Oxydation  
der Acetone.

(1) Ann. Chem. Pharm. 1871, 285; die Mittheilung über Methyl- und Aethylphenylaceton findet sich auch in : Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 720; im Ansz. Chem. Soc. J. [2] 9, 1057; Chem. Centr. 1871, 693; Bull. soc. chim. [2] 18, 297.

Oxydation  
der Acetone.

*Oxydation der Acetone* mitgetheilt. — *Diäthylaceton*  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-C}_2\text{H}_5$  (1) wurde erhalten durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Propionylchlorid, Ueberführen des rectificirten Productes in die Natriumdisulfitverbindung und Zersetzen derselben mit Potaschelösung. Bei der Darstellung der Natriumdisulfitverbindung ist es unerlässlich, eine möglichst concentrirte Lösung von Natriumdisulfit und möglichst getrocknetes Aceton zu verwenden. Sie scheidet sich, besonders beim Erkalten, in langen feinen Nadeln aus, die sich leicht in Wasser lösen, wobei jedoch eine theilweise Zersetzung in Aceton und Natriumdisulfit eintritt. Bei gelindem Erwärmen der wässerigen Lösung wird sie völlig zersetzt. Der Siedepunkt des Diäthylacetons liegt bei 100 bis 102°; spec. Gew. bei 17.5° = 0.815. Es ist in Wasser weniger löslich als das Methyläthylaceton. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure liefert es Propionsäure und Essigsäure:



*Aethylpropylaceton*  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-C}_3\text{H}_7$  (2) stellte P o p o f f durch Einwirkung von 1 Mol. Butyrylchlorid (aus Gährungsbuttersäure) auf 2 Mol. Zinkäthyl (nicht umgekehrt) dar. Selbst bei anhaltendem Umschütteln mit einer Lösung von Natriumdisulfit bildet dieses Aceton bei gewöhnlicher Temperatur keine krystallinische Verbindung, beim Erkalten eines warmen Gemisches erhält man dagegen schuppenartige Krystalle. Werden diese von der Mutterlauge getrennt und zwischen Fließpapier ausgepresst, so bleiben sie auch bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, läßt man sie aber mit der Mutterlauge stehen, so gehen sie wieder in Lösung. Diese Verbindung löst sich leicht in Wasser, zerfällt aber dabei größtentheils in ihre Componenten. Das mit Kaliumcarbonatlösung daraus abge-

(1) Jahresber. f. 1851, 437; f. 1860, 313; f. 1866, 311. — (2) Jahresber. f. 1865, 461.

opylaceton siedet zwischen 122 und 125°; <sup>Oxydation</sup><sub>der Acetone.</sub>  
 $d_4^{20} = 0.818$ . Bei der Oxydation der-  
 eben Kohlensäure) (1) Propionsäure :



; von Benzoylchlorid auf Zinkmethyl bei  
 Benzol dargestelltes *Methylphenylaceton*  
 (bis 200°) lieferte bei der Oxydation mit  
 1 Benzoëssäure, Kohlensäure und Wasser :



(2), dargestellt durch Einwirkung von  
 Zinkmethyl bei Gegenwart von Benzol,  
 12°, besaß einen eigenthümlichen aroma-  
 in Wasser unlöslich und leichter als dieses.  
 t gab es wie das Methylphenylaceton  
 ie Verbindung. Bei der Oxydation mit  
 und verdünnter Schwefelsäure ging es  
 d Essigsäure über :



chen, aus Seinen (3) früheren Versuchen  
 rigen Beobachtungen von Wanklyn(4),  
 d Wanklyn (5), Schorlemmer (6),  
 trimm (8) leitet Popoff folgende bei  
 r Acetone geltende Regeln ab : 1) das  
 s der mit ihm verbundenen Kohlenstoff-  
 er Oxydation zuerst ausgesetzt. Es er-  
 scheinen diesen beiden Kohlenstoffatomen

h Versuche constatirt, daß unter den Bedingun-  
 s Aceton oxydirt wurde, Essigsäure, Propionsäure,  
 lure und Capronsäure unverändert blieben. Das  
 stand aus 3 Th.  $K_2Cr_2O_7$ , 1 Th.  $H_2SO_4$  und  
 ie eine Stunde lang erhitzt. — (2) Jahresber. f.  
 hresber. f. 1865, 314; f. 1867, 399. — (4) Jah-  
 — (5) Jahresber. f. 1868, 523. — (6) Jahresber.  
 i diesen Bericht S. 367. — (7) Jahresber. f. 1870,  
 icht S. 534.



Oxydation  
der Acetone.

und da das Carbonyl mit dem anderen Alkoholradical vereinigt bleibt, so entsteht in allen Fällen wenigstens eine fette Säure. 2) Erfolgt die Spaltung zwischen dem Carbonyl und einem primären Alkoholradical, so wird auch aus diesem letzteren durch Oxydation eine fette Säure gebildet, oder wenn es Methyl war Kohlensäure. Findet die Spaltung neben einem secundären Alkoholradical statt, so geht dieses zunächst in ein Aceton über, welches sich dann nach den Gesetzen der Oxydation der Acetone weiter verändert. Trifft die erste Oxydation ausser dem Carbonyl ein tertiäres Alkoholradical, so liefert auch dieses, indem sich eines der drei in ihm enthaltenen Alkoholradicale unter Oxydation und Bildung einer fetten Säure (oder bei Methyl Kohlensäure) löst, ein Aceton, das seinerseits wieder weiter oxydirt wird. 3) Sind die beiden mit dem Carbonyl verbundenen Kohlenstoffatome ungleich hydrogenisirt, wie dies bei den „unsymmetrischen“ (1) Acetonen der Fall ist, so wird stets das weniger hydrogenisirte Kohlenstoffatom gleichzeitig mit dem Carbonyl durch Oxydation angegriffen und die Spaltung erfolgt an dieser Stelle. 4) Wenn die beiden mit dem Carbonyl vereinigten Kohlenstoffatome an Wasserstoffgehalt gleich, die beiden Alkoholradicale also von gleicher Ordnung aber dabei nicht von gleicher Grösse sind, so wird mit dem Carbonyl derjenige Kohlenstoff oxydirt, der dem grösseren Alkoholradical angehört. Das Carbonyl bleibt dann stets mit dem kleineren Alkoholradical vereinigt. 5) Acetone, welche zwei Alkoholradicale von gleicher Ordnung, gleicher Grösse, aber ungleicher innerer Constitution enthalten, werden voraussichtlich so zerfallen,

(1) Symmetrisch nennt Popoff solche Acetone, in denen zwei Alkoholradicale gleicher Ordnung (zwei primäre, secundäre oder tertiäre) enthalten sind, es sind also die beiden dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome gleich hydrogenisirt. In unsymmetrischen Acetonen sind diese beiden Kohlenstoffatome ungleich hydrogenisirt; die beiden Alkoholradicale sind nicht gleicher Ordnung.

dafs mit dem Carbonyl sich dasjenige Alkoholradical zuerst <sup>Oxydation der Acetone.</sup> oxydirt, bei welchem der weniger hydrogenisirte Kohlenstoff dem Carbonyl am nächsten steht. 6) Sind die beiden mit dem Carbonyl vereinigten Alkoholradicale in jeder Hinsicht gleich, so wird das eine für sich oxydirt, während das andere mit dem Carbonyl vereinigt eine fette Säure bildet. — Bei allen Oxydationen der Acetone kommt es wesentlich auf die Beständigkeit der einzelnen Alkoholradicale an, namentlich auf den Widerstand, welchen sie oxydirenden Agentien entgegensetzen. Das leichter oxydirbare Alkoholradical wird stets unter Oxydation vom Carbonyl losgelöst. Da das Phenyl oxydirenden Einflüssen gegenüber beständiger ist als selbst Methyl, so erklärt sich hiernach auch die scheinbare Ausnahme, welche die aromatischen Acetone zeigen.

F. Grimm (1) weist darauf hin, dafs unter den be- <sup>Acetone gegen Alkalidisulfite.</sup> kannten Acetonen nur diejenigen sich mit Alkalidisulfiten verbinden, bei welchen eines der beiden Alkoholradicale Methyl ist, welchen also die allgemeine Formel  $\text{CH}_3\text{-C}\Theta\text{-(C}_n\text{H}_{2n+1})$  zukommt.

J. E. Reynolds (2) theilte eine Untersuchung mit <sup>Acetone gegen Quecksilberoxyd.</sup> über eine *neue Gruppe von Colloïdsubstanzen, welche Quecksilber und gewisse Glieder der Reihe der Fettsäureacetone enthalten*. Zur Darstellung der Verbindung  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}^+]\text{Hg}_2\Theta_2$  löst man einerseits 40 g reines Quecksilberchlorid in ca. 500 cbcm heifsem Wasser, andererseits 29 g Kalihydrat in ca. 300 cbcm Wasser, bringt darauf 15 bis 20 cbcm Aceton in einen geräumigen Ballon, verdünnt mit 250 cbcm Wasser, setzt ungefähr 150 cbcm der Kalilösung hinzu und giefst dann 250 cbcm der erkalteten Quecksilberlösung allmählig in die Mischung. Anfänglich erfolgt die Wieder-

(1) In der S. 532 angeführten Abhandlung. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **10**, 481; im Ausz. Chem. News **23**, 217; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 488 (Corresp.); Zeitschr. Chem. 1871, 254; Sill. Am. J. [3] **9**, 202; Bull. soc. chim. [2] **15**, 226; Chem. Soc. J. [2] **9**, 561.

Acetone  
gegen Queck-  
silberoxyd.

auflösung des zuerst gefällten Quecksilberoxyds nur langsam, wenn die Mischung kalt ist, später erfolgt sie rasch beim Umschütteln. Man giebt nun von Neuem 150 cbcm Kalilauge zu und darauf den Rest der Quecksilberchloridlösung. Man filtrirt die meist etwas trübe Flüssigkeit, bringt sie in einen Dialysator und läßt gegen eine große Menge von Wasser, das so lange erneuert wird, bis es sich frei von Chlorkalium zeigt, diffundiren. Wird die Flüssigkeit im Dialysator vorsichtig zur Trockne gebracht oder durch verdünnte Essigsäure gefällt und der gelatinöse rasch ausgewaschene Niederschlag getrocknet, so erhält man die Acetonquecksilberoxydverbindung  $[(C_2H_5)_2GO]_2Hg_2O_3$  als harzige Masse. Das Trocknen geschieht zuerst im Vacuum über Schwefelsäure, zuletzt bei 100°. Die Lösung dieses Körpers, in der wohl ein Hydrat vorhanden ist, reagirt neutral. Enthält sie nur 5 Proc. der wasserfreien Verbindung und ist sie ganz rein, so bleibt sie 12 bis 14 Tage vollkommen klar, verdickt sich dann und geseht zuletzt zu einer festen Gallerte. In wenigen Secunden erfolgt dies durch Erhitzen oder auf Zusatz einer sehr kleinen Menge von Säuren, Alkalien, neutralen Salzen und gewissen unlöslichen Substanzen, wie kohlens. Calcium, Thonerde u. s. w. Eine 8procentige Lösung gelatinirt schon nach wenigen Stunden. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff entsteht Schwefelquecksilber und Aceton. Auch bei Digestion mit Salzsäure (weniger leicht durch verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure) tritt eine analoge Zersetzung ein. Bei gewöhnlicher Temperatur fallen Kupfer, Zink und Eisen kein Quecksilber aus. Wird die trockene Verbindung vorsichtig erhitzt, so destillirt Aceton über und bei erhöhter Temperatur folgen Quecksilber und empyreumatisch riechende Producte. Bei raschem Erhitzen destillirt Quecksilber über und wenig einer Flüssigkeit, die den Geruch nach Methylquecksilber besitzt, während Kohlensäure und andere Gase entweichen. — Mit *Propion* und *Butyron* werden die analogen Verbindungen  $[(C_3H_7)_2GO]_2Hg_2O_3$  und

$[(C_2H_5)_2C\Theta]_2Hg_2\Theta_2$  erhalten. Versuche mit Valeron gaben keine bestimmten Resultate. — Das Verhalten des Acetons gegen Quecksilberoxyd läßt sich zu seiner Nachweisung benutzen.

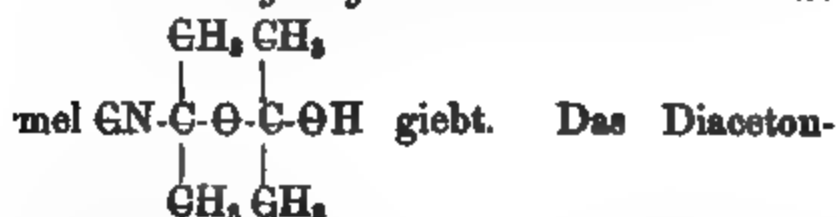
W. Kriwaxin (1) behandelte genau in der von <sup>Aceton gegen Chlor.</sup> Fittig (2) angegebenen Weise *Aceton* mit Chlor und fractionirte das Product nach dem Waschen und Entwässern. Ein constant bei 120° siedendes Product, wie Fittig angiebt, konnte nicht erhalten werden. Fraction 120 bis 125° enthielt 37·2 Proc. Chlor, Fraction 125 bis 130° enthielt 34·3 Proc. Chlor und Fraction 130 bis 135° enthielt 29·86 Proc. Chlor, während sich für Dichloraceton 55·9 Proc. Chlor berechnen. Der Versuch wurde mit Aceton, welches aus der Disulfitverbindung abgeschieden war, mit demselben Resultate wiederholt. Dabei waren die Chlorproducte nicht gewaschen, sondern nach Borsche und Fittig (3) am Rückflusskühler gekocht worden. Es bildet sich demnach bei Einwirkung von Chlor auf Aceton kein Dichloraceton und ist das gegen 120° siedende Product unreines Monochloraceton. Die höher siedenden Producte werden stets kohlenstoffreicher und chlorärmer, vielleicht durch Bildung von Condensationsproducten des Acetons und Monochloracetons (4). Beim Destilliren des nicht gewaschenen Productes bildete sich eine ansehnliche Menge von Wasser, obgleich völlig trockene Präparate angewendet wurden. Phoron und Mesityloxyd konnten nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Wurden die höher siedenden Antheile, nach Baeyer (4), mit alkoholischem Kali behandelt und dann mit Wasser gefällt, so wurde wesentlich bei 150 bis 160° siedendes chlorhaltiges Oel erhalten, dessen Geruch an den der niederen Condensationsproducte des Acetons erinnerte. Diese Versuche erklären,

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 265; im Auss. Chem. Centr. 1871, 566. —

(2) Jahresber. f. 1859, 345. — (3) Jahresber. f. 1865, 313. — (4) Baeyer, Jahresber. f. 1866, 308.

er (1) aus sog. Dichloraceton mit Kaliumsulfosäure erhielt, aber keine chlorhaltige Disulfosäure.

(2) hat durch Ueberschichten von Cyan-  
ton und Versetzen mit wässriger oder Ein-  
formiger Salzsäure eine Verbindung  $C_7H_{13}NO_2$ .  
Er *Diacetoncyanhydrin* nennt und ihr die



stallisirt leicht, schmilzt bei  $135^\circ$ , sublimirt  
dünnen Nadeln und zersetzt sich auf Zusatz  
in Chlorammonium, Aceton und  $\alpha$ -Oxyiso-  
eshalb bei der Darstellung desselben stets  
Cyankalium vorhanden sein mufs. Die  
t Chlorcalcium  $C_7H_{13}NO_2 + CaCl_2 + 4H_2O$   
ht in grofsen Nadeln.

und E. Fischer (3) haben in einer vor-  
Versuche über Chlor- und Cyanacetone mit-  
beim Einleiten von Chlor in reines trockenes  
ende *Monochloraceton*  $CH_3Cl \cdot C \cdot O \cdot CH_3$  ist  
bis  $120^\circ$  siedende, stechend riechende und  
keit. Es ist identisch mit dem elektrolytisch  
monochloraceton. Mit Jodkalium liefert es  
als schwere ölige, nicht destillirbare Flüssig-  
nach längerem Stehen gallertartig erstarrt.  
amung mit Fittig (4) und im Widerspruch  
n (5) finden Glutz und Fischer, dafs  
von Chlor bis zur Sättigung in Aceton, das

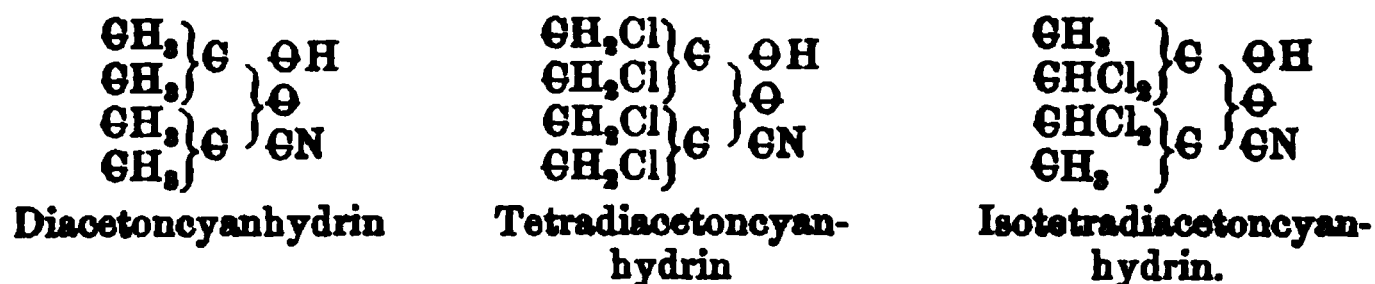
f. 1870, 781. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871,  
im. Centr. 1871, 468; Bull. soc. chim. [2] 18, 290.  
[2] 4, 52; im Ausg. Chem. Centr. 1871, 567; Bull.  
186. — (4) Jahresber. f. 1869, 345. — (5) Dieser

zuletzt im Wasserbade erhitzt wird, *Dichloraceton* gebildet <sup>Chlor- und Cyanacetone.</sup> wird, das bei 119 bis 120° siedet. Hierbei scheint vorzugsweise das *unsymmetrische Dichloraceton*  $\text{CHCl}_2\text{-C}\Theta\text{-CH}_3$  gebildet zu werden; ob in dem höher siedenden Product das symmetrische Dichloraceton vorhanden ist, konnte nicht mit Gewissheit nachgewiesen werden. Ein Versuch, die Ausbeute an Dichloraceton dadurch zu vergrößern, daß mit Wasser gemengtes Aceton mit Chlor behandelt wurde, hatte das entgegengesetzte Resultat zur Folge. Das erhaltene Product siedet größtentheils von 130 bis 190° und lieferten die höher siedenden Theile mit Wasser krystallisirbare Verbindungen. Durch Oxydation des symmetrisch constituirten, bei 174° siedenden Dichlorhydrins mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure entsteht das *symmetrische Dichloraceton*  $\text{CH}_2\text{Cl-C}\Theta\text{-CH}_2\text{Cl}$ . Die Ausbeute beträgt 50 bis 60 Proc. der berechneten. Es siedet bei 170 bis 171°, besitzt einen stechenden Geruch und bewirkt auf die Haut gebracht heftige Entzündung. Es ist schwerer als Wasser und löst sich beträchtlich darin auf. Mit einer concentrirten Lösung von Natriumdisulfit giebt es sofort eine gut krystallisirende Verbindung. Mit Jodkalium und mit Schwefelcyankalium entstehen daraus leicht und schön krystallisirende Verbindungen. Die beiden isomeren Dichloracetone liefern bei Einwirkung von Cyankalium zwei isomere Körper von der Zusammensetzung  $\text{C}_7\text{H}_9\text{Cl}_4\Theta_2\text{N}$  :



Während das Dichloraceton vom Siedep. 119 bis 120° beim Zusammenbringen mit einer wässrigen Lösung von Cyankalium sofort eine compacte Masse von *Isotetrachlordiacetoncyanhydrin* liefert, das beim Umkrystallisiren aus Wasser sich in weißen Krystallbüscheln ausscheidet, giebt das Dichloraceton vom Siedepunkt 170° bei gleicher Behandlung eine braune schmierige Flüssigkeit, die sich allmählig schwärzt. Wird aber zu zerriebenem Cyankalium eine

Lösung des Dichloracetons in nicht von Wasser befreitem Aether zugebracht, so enthält der Aether nach wenigen Minuten das *Tetrachlordiacetoncyanhydrin*, das durch Verdunsten des Aethers und Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird. Es unterscheidet sich von der Isoverbindung durch seine Unlöslichkeit in Wasser. Diese beiden Verbindungen reihen sich an das Diacetoncyanhydrin von Urech (s. o.) in folgender Weise an :



Destillations-  
produkte  
eines Gemenges  
von butters.  
u. essigs.  
Calcium.

F. Grimm (1) machte Mittheilung über die bei der trockenen Destillation eines Gemenges gleicher Moleküle von buttersaurem und essigsurem Calcium entstehenden Producte. Beim Erhitzen des Gemenges destillirte eine braun gefärbte Flüssigkeit über und es entwichen Gase, unter denen Propylen vorhanden war. Das Destillat ging zwischen 60 und 320° über ohne irgendwie einen constanten Siedepunkt zu zeigen. Die bei abermaliger Rectification zwischen 85 und 120° siedende Portion wurde mit Natriumdisulfitlösung geschüttelt, die erhaltenen Krystalle mit Natriumcarbonat zersetzt, und da das so abgeschiedene Product sich immer noch nicht durch fractionirte Destillation reinigen liefs, wurde es wieder in die Natriumdisulfitverbindung übergeführt und diese wieder mit Natriumcarbonat zersetzt. Durch Fractioniren des entwässerten Productes wurde constant bei 99 bis 101° siedendes *Propylmethylacetone*  $\text{C}_3\text{H}_7\text{-C(=O)-CH}_3$  erhalten. Dieses ist eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von acetonartigem, aber weit weniger penetrantem Geruch.

(1) Ann. Chem. Pharm. **153**, 249; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 173; Chem. Centr. 1871, 471; Chem. Soc. J. [2] **9**, 385; Bull. soc. chim. [2] **15**, 233.

Spec. Gew. bei  $18.5^{\circ} = 0.8078$ . Es löst sich leicht in Destill. prodi-  
et aus G  
ges vor  
tara, u.  
Oxid Alkohol und Aether, sehr wenig in Wasser. Es verändert sich nicht bei längerem Stehen mit Kaliumcarbonat an der Luft und reducirt ammoniakalische Silberlösung nicht. Mit Alkalidisulfiten liefert es gut krystallisirbare Verbindungen, die an trockener Luft beständig sind, aber schon durch kochendes Wasser zersetzt werden; die Natriumverbindung entspricht der Formel  $C_5H_7NaO$ ,  $SO_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Mit diesem Aceton stimmt Frankland und Duppa's (1) äthylirtes Aceton in allen Eigenschaften überein; wahrscheinlich sind auch damit identisch das Propion von Limpricht und v. Uslar (2) und das Butyrylmethylür von Friedel (3), obgleich für die letzteren zwei Verbindungen die Siedepunkte zu  $110$  und  $111^{\circ}$  angegeben wurden. Durch Behandlung des Propylmethylacetons mit Wasserstoff im status nascendi erhielt Grimm einen secundären Amylalkohol (4). — Aus den niedriger siedenden Producten der trockenen Destillation des Gemenges von butters. und essigs. Calcium wurde, nach *vollständigem* Entwässern, durch fractionirte Destillation zwischen  $77$  und  $79^{\circ}$  siedendes *Aethylmethylaceton*  $C_5H_7-CO-C_2H_5$  (5) abgeschieden, aber es konnte daraus nicht das Propylal (Siedepunkt  $66^{\circ}$ ) von Limpricht und v. Uslar (6) erhalten werden. Es zeigte sich jedoch, daß ein geringer Wassergehalt den Siedepunkt des Gemisches so verändert, daß ein großer Theil zwischen  $65$  und  $66^{\circ}$  übergeht; ebenso daß wasserhaltiges Dimethylaceton erst über  $60^{\circ}$  siedet. Grimm vermuthet daher, daß Limpricht und v. Uslar's Propylal ein noch Wasser enthaltendes Gemenge von Dimethylaceton und Aethylmethylaceton gewesen sei, zumal da die von Lim-

(1) Jahresber. f. 1865, 207. — (2) Jahresber. f. 1855, 510. —

(3) Jahresber. f. 1858, 295. — (4) Dieser Bericht S. 419. — (5) Jahresber. f. 1859, 340; f. 1860, 312; f. 1867, 399. — (6) Jahresber. f. 1855, 509.



und v. Uslar für den Kohlenstoff- und Wasserstoff gefundenen Zahlen von den für das Propylal berechneten ziemlich bedeutend abweichen. Das ethylaceton lieferte bei der Oxydation Essigsäure, zw. bei  $15.3^{\circ} = 0.8063$ . — Außer den genannten enthielt das Rohproduct noch Dimethylacetonpropylaceton. Das Dipropylaceton (Butyron) gab beim Schütteln mit einer concentrirten Lösung von oder Ammoniumdisulfit, noch bei längerem Stehen der Kälte eine Alkalidisulfitverbindung.

*rinon (Dinonylketon)*  $C_9H_{19}-CO-C_9H_{19}$  erhielt F. (1) sowohl bei der trockenen Destillation von Calcium, als auch als Nebenproduct bei der Darstellung des Methylnonylketons (2). Nach dem Umkrystallisiren in Alkohol bildet es perlmutterglänzende weisse, sich esterartig anfühlende Krystallblättchen, welche leichter in Aether und darin unlöslich sind. Es schmilzt bei  $58^{\circ}$  und erstarrt bei  $56^{\circ}$ . Der Siedepunkt, der nicht genau bestimmt werden konnte, liegt über  $350^{\circ}$ . Es destillirt ohne Theil unzersetzt. Bei mehrstündigem Kochen in einem Gemisch von 8 Th. Kaliumdichromat, 3 Th. Salpetersäure und 10 Th. Wasser wird es nicht merklich oxydirt. Während verdünnte Salpetersäure es kaum angriff, wirkt concentrirte beim Erhitzen sehr heftig ein. Man erhält es, nach A. Emmerling und C. Engler (3), bei ähnlicher Temperatur gleiche Moleküle von Bromphenon aufeinander einwirken und behandelt das Product mit verdünntem Alkohol, so löst sich *nphenon*  $C_6H_4Br-CO-C_6H_5$  auf, während *Bromacetonphenon*  $C_6H_5-CO-C_6H_4Br$  als syrupartige Masse ungelöst bleibt, die erst nach längerem Stehen fest wird. —

der bei „Caprinsäure“ angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. Chem. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 148; im Ann. Chem., 194; Zeitschr. Chem. 1871, 346; Chem. Soc. J. [2] 9, 358; chim. [2] 15, 272.

phenon krystallisirt aus der Lösung in ver- Acetophenon  
gegen Brom.  
l beim langsamen Verdunsten derselben  
blösen Krystallen. Schmelzpunkt 50°. Es  
enden Geruch und wirkt auf die Augen  
Es löst sich leicht in Alkohol und Aether  
asser, in dem es sich nicht löst, auch in  
ht merklich angegriffen. Durch Oxydation  
omat und verdünnter Schwefelsäure geht  
säure über. — Das *Bromacetophenon*, das  
ation dem Chloracetylbenzol Graebe's (1)  
t bei der Oxydation mit Kaliumdichromat  
Schwefelsäure Brom und Benzoësäure.  
durch Einwirkung von Bromdämpfen auf  
phenon rein zu erhalten, ergab kein glattes  
Einwirkung war sehr heftig und zu weit  
dabei beträchtliche Mengen von Wasser

(2) erhielt bei der Oxydation des Benzyl- Benzophenon.  
Kaliumdichromat und Schwefelsäure ein  
elches mit dem bekannten Benzophenon  
h ist, aber in seinen physikalischen Eigen-  
bweicht. Es bildet große, wasserhelle,  
ystalle, welche dem monoklinen System  
einen und in ihrem Habitus Kalkspath-  
gleichen. Es schmilzt bei 26 bis 26·5°, de-  
bei 300°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig,  
n Alkohol und in Aether und verbleibt  
des Lösungsmittels als öliges Rückstand,  
iger Zeit oder bei Berührung mit einem  
Dasselbe Benzophenon schied sich aus  
28 und 303° siedenden Destillationsproducte  
essigs. Calcium nach mehrwöchentlichem

1 B. 370. — (2) Ann. Chem. Pharm. 150, 377;  
r. 1871, 576; im Ausg. Bull. soc. chim. [2] 10,  
[2] 9, 332. — (3) Dieser Bericht S. 486.

Benzophenon.

Stehen in bis zu einem halben Quadratzoll großen Krystallen aus, welche von besonderer Schönheit aus der zwischen 303 und 308° siedenden Fraction durch Hineinlegen eines kleinen Krystalles erhalten wurden. Die Krystalle dieser monoklinen Modification des Benzophenons waren nach 2 bis 3 Monaten trübe und milchig geworden und die noch nicht veränderten erlitten diese Umwandlung beim Berühren, oder gelindem Erwärmen. Sie schmolzen jetzt bei 48 bis 49° und hatten die sonstigen Eigenschaften des bekannten rhombischen Benzophenons angenommen. Eben so verwandelt sich die geschmolzene monokline Modification beim Hineinwerfen eines rhombischen Benzophenonkrystalles in die rhombische Modification, indem in wenigen Augenblicken das Ganze erstarrt. In umgekehrter Weise jedoch gelingt es nicht, das rhombische Benzophenon in das monokline zu verwandeln. Die Bildung des monoklinen Benzophenons scheint Folge einer hohen Temperatur zu sein, aber auch die Bildung durch Oxydation hat scheinbar Einfluß, wenigstens wurden aus Diphenylelessigsäure beim Kochen mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure nach dem Erkalten Krystalle von monoklinem Benzophenon erhalten. — *Methylbenzophenon*  $C_{14}H_{12}O = C_6H_5-CO-C_6H_4-CH_3$  erhielt Zincke gelegentlich der Darstellung der Benzoylbenzoësäure (1) durch Oxydation von Benzyltoluol mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure. Es bildet sich in größerer Menge, wenn man das Oxydationsgemisch nur kürzere Zeit einwirken läßt, ist aber dann mit schwer davon zu trennendem Benzyltoluol gemengt, weshalb man besser die Oxydation länger fortsetzt. Das Product wird durch Ausziehen mit Natronlauge von der Benzoylbenzoësäure befreit, darauf der Rückstand in Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, nach dem Trocknen mit  $CaCl_2$  der Aether verdunstet und das zurückbleibende Oel fractionirt. Das Methylbenzophenon ist

Methylbenzophenon.

(1) Dieser Bericht: „aromatische Säuren“.

farblos, riecht schwach aromatisch, ist schwerer als Wasser, darin unlöslich, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Siedepunkt 307 bis 312°. Es erstarrt nicht in niedriger Temperatur und wird nur dickflüssiger. Mit Chromsäuregemisch erhitzt liefert es Benzoylbenzoësäure. Salpetersäure von 1.5 spec. Gew. verwandelt es in ein Gemenge von Nitroproducten.

E. Carstanjen (1) hat die bei der Oxydation von Thymol entstehenden Producte untersucht und gefunden, daß die von Lallemand (2) denselben beigelegten Formeln falsch sind und daß sie als chinonartige Abkömmlinge des Thymocymols  $C_{10}H_{14}$  (3) aufzufassen sind.

Chinonartige  
Derivate des  
Thymols.

| Lallemand |                   |     | Carstanjen       |                                                 |
|-----------|-------------------|-----|------------------|-------------------------------------------------|
| Thymoöl   | $C_{12}H_{16}O_2$ | ist | Thymochinon      | $C_{10}H_{12}(O_2)''$                           |
| Thymoölol | $C_{12}H_{18}O_2$ | „   | Hydrothymochinon | $C_{10}H_{12}(OH)_2$                            |
| Thymeid   | $C_{24}H_{24}O_4$ | „   | Thymochinhydrone | $C_{10}H_{12}(O_2)''$<br>$C_{10}H_{12}(OH)_2$ } |

*Thymochinon* erhielt Carstanjen durch Destilliren einer Lösung von Thymolschwefelsäure mit Schwefelsäure und Braunstein (4). Die vom wässerigen Destillat, das in den meisten Fällen etwas Ameisensäure enthält, getrennte gelbe Krystallmasse wird durch Destillation für sich gereinigt. Weniger empfiehlt es sich, die Reinigung durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aetheralkohol zu bewerkstelligen, da hierbei Braunfärbung der Krystalle eintritt und das Thymochinon in feuchtem Zustande sich leicht zu verändern scheint; getrocknet ist es dagegen in hohem Grade beständig und verändert sich nicht am Licht. Die Ausbeute beträgt bis 35 Proc. Als Rückstand bei der Darstellung

(1) J. pr. Chem. [2] 3, 50; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 457; Ann. chim. phys. [4] 33, 378; Bull. soc. chim. [2] 16, 150. — (2) Jahresber. f. 1854, 592; f. 1856, 621. — (3) Vgl. diesen Bericht S. 456. — (4) Es wurden 40 g Thymol mit 60 g Schwefelsäure auf 50 bis 60° erhitzt, die dabei gebildete Thymolsulfosäure (Jahresber. f. 1869, 468) wurde in der 6- bis 8fachen Menge heißen Wassers gelöst und diese durch ein genäßtes Filter filtrirte Lösung mit 40 g Schwefelsäure und überschüssigem Braunstein destillirt.

Chinonartige  
Derivate des  
Thymols.

des Thymochinons bleibt in der Retorte eine ziemlich starke Schicht einer dunkelgelbbraunen, zähflüssigen Materie, welche auf der Lösung des schwefels. Mangans schwimmt. In reinem Wasser ist dieselbe für sich ziemlich leicht löslich und aus der braunen Lösung setzen sich nach einiger Zeit goldgelbe Krystallfitter ab. Das Thymochinon schmilzt bei  $45.5^{\circ}$ , stößt bei weiterem Erhitzen bald gelbe Dämpfe aus und siedet endlich gegen  $200^{\circ}$  unzersetzt. Es ist in Alkohol und Aether, selbst in kaltem, leicht löslich. Es riecht durchdringend und eigenthümlich aromatisch, aber nicht dem Jod ähnlich, wie Lallemand angiebt. Durch Behandlung der alkoholischen Lösung mit Salpetersäure konnte kein Nitroproduct erhalten werden. Das hieraus mittelst schwefliger Säure dargestellte *Hydrothymochinon* wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, in dem es ziemlich löslich ist, vollkommen rein erhalten; man setzt zweckmäfsig dem Wasser etwas schweflige Säure zu. Schmelzpunkt  $139.5^{\circ}$ . — Durch Vermischen der weingeistigen Lösungen von Thymochinon und Hydrothymochinon und Verdunstenlassen wurde das *Thymochinhydron* erhalten. — Beim Erhitzen von 2 Mol. Brom mit Thymochinon unter Wasser entsteht ein Gemenge von Mono- und Dibromthymochinon. Die Lösung des Productes in heifsem Alkohol setzt beim Erkalten *Dibromthymochinon*  $C_{10}H_{10}Br_2(O_2'')$  reichlich in glänzenden hellgelben Blättchen ab, die nach mehrmaligem Waschen mit kaltem Alkohol rein sind. Es schmilzt bei  $73.5^{\circ}$  zu einer hellgelben Flüssigkeit. Dem directen Lichte ausgesetzt färbt es sich allmählig röthlich. Schweflige Säure verändert es nicht; Zinn und Salzsäure führen es in Hydrothymochinon über. Beim Erhitzen mit saurem schwefligs. Natrium auf  $130^{\circ}$  scheiden sich gelblichweifse nadelförmige Krystalle einer Thymochinonsulfosäure aus. Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Dibromthymochinon und Anilin, Abpressen der sich beim Eindampfen abscheidenden braun gefärbten Krystalle und Lösen derselben in heifsem Alkohol

erhält man eine purpurviolett gefärbte Flüssigkeit, die sich beim Abkühlen mit sehr lebhaft glänzenden dünnen Blättchen von derselben Farbe erfüllt. Diese Verbindung ist wahrscheinlich *Dianilidothymochinon*  $C_{10}H_{10}(C_6H_5NH_2)_2(\Theta_2'')$ ; sie ist in kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht löslich. Erwärmte Kalilauge löst Dibromthymochinon zu einer braunrothen Flüssigkeit, aus der Säuren braungelbe Flocken von *Dioxythymochinon*  $C_{10}H_{10}(H\Theta)_2(\Theta_2'')$  abscheiden. Diese lösen sich leicht in warmem Alkohol und beim Verdampfen erhält man Krystalle, welche schwer von anhängendem Harz zu trennen sind. Beim Sublimiren werden sie fast vollständig zerstört, man erhält nur eine Spur eines in feinen Nadeln krystallisirenden Sublimates. Aus der blau-rothen Lösung der Verbindung in Alkalien fallen Säuren orangegelbe Flocken. Durch Erhitzen mit Eisenchlorid und Erkalten der Lösung erhält man hellgelbe Krystallfitter von *Thymodichinon*  $C_{10}H_{10}(\Theta_2'')(\Theta_2'')$ . — Beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlaugen von der Darstellung des Dibromthymochinons krystallisirt *Monobromthymochinon*  $C_{10}H_{11}Br(\Theta_2'')$  in gut ausgebildeten gelben langen Nadeln; es konnte nicht frei von Dibromthymochinon erhalten werden. Durch Auflösen in erwärmter wässriger Kalilauge geht es in *Oxythymochinon*  $C_{10}H_{11}(H\Theta)(\Theta_2'')$  über, das aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren als gelbes flockiges Pulver gefällt wird. Dieselbe Verbindung entsteht beim Erwärmen einer Lösung von salzs. Diamidothymol  $C_{10}H_{11}(H\Theta)(NH_2)_2 \cdot 2HCl$  mit Platinchlorid. Man erhält sie leicht durch Destilliren des salzs. Diamidothymols mit Eisenchlorid im Wasserdampfstrom. Zwischenproducte, wie sie Grabe und Ludwig (1) bei gleicher Behandlung des Diamidonaphtols beobachteten, wurden nicht erhalten; die Umsetzung ist fast quantitativ. In heißem Alkohol ist das Oxythymochinon leicht löslich und krystallisirt daraus

Chinonartige  
Derivate des  
Thymols.

(1) Jahresber. f. 1870, 564.

Chinenartige  
Derivate des  
Thymols.

in regelmässigen rhombischen Tafeln; aus Aether, worin es sehr leicht löslich ist, erhält man in die Länge gezogene Krystalle mit gekrümmten Kanten. Es sublimirt in scharlachrothen diamantglänzenden Krystallen, welche durch Aneinanderreihung der verzerrten rhombischen Tafeln bald lange Spiefse, bald breite Tafeln bilden. Schmelzpunkt  $187^{\circ}$  (uncorrigirt). In caustischen Alkalien und wässerigem Ammoniak löst es sich mit satt purpurrother Farbe zu sehr löslichen, schwer rein zu erhaltenden Verbindungen. Säuren fällen es aus dieser Lösung unverändert; essigs. Blei und salpeters. Silber geben damit braunrothe unlösliche Niederschläge. Acetylchlorid wirkt auf Oxythymochinon nicht ein, Jodäthyl liefert damit beim Erwärmen auf  $100^{\circ}$  *Aethoxythymochinon*  $C_{10}H_{11}(C_2H_5O)(O_2'')$ , das in goldgelben Blättchen sublimirt. Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Anilin und Oxythymochinon färbt sich die Flüssigkeit sofort dunkelpurpurbraun und erhält man durch Sublimation des Abdampfrückstandes blauviolette, in Alkohol sehr lösliche Nadeln von lebhaftem Metallglanz, die bei  $200^{\circ}$  schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich Oxythymochinon mit purpurrother Farbe auf und wird daraus durch Wasser scheinbar unverändert gefällt; aus der längere Zeit erwärmten Lösung in Schwefelsäure dagegen fällt Wasser einen grünlichbraunen flockigen, von der ursprünglichen Substanz verschiedenen Körper. Erwärmte Salpetersäure löst Oxythymochinon unter starker Gasentwicklung; die blasgelbe Lösung enthält keine Oxalsäure und keinen durch Wasser daraus fällbaren Körper. Schweflige Säure wirkt auf Oxythymochinon nicht ein, aber Zinn und concentrirte Salzsäure lösen es beim Erwärmen zu einer farblosen Flüssigkeit, welche *Oxythymohydrochinon*  $C_{10}H_{11}(OH)_2$  enthält. Die nach der Entfernung des Zinns mittelst Schwefelwasserstoff erhaltene Lösung färbt sich an der Luft sofort gelb und setzt nach einiger Zeit Krystalle von Oxythymochinon ab. Beim Eindampfen derselben in einem

Kohlensäurestrom hinterbleibt eine fast weisse, schwach gelblich gefärbte, in Wasser sehr leicht lösliche Krystallmasse, die sich an der Luft sofort oxydirt. Das Oxythymoöl von Lallemant ist verschieden von dem Oxythymochinon. — Bezüglich der Bemerkungen von Carstanjen über die Constitution des Thymols und seiner chinonartigen Derivate müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

A. A. de Aguiar und Al. G. Bayer (1) haben nachgewiesen, daß das *Naphtazarin* (2) aus dem  $\alpha$ -Dinitronaphtalin (Schmelzpunkt  $214^{\circ}$ ) entsteht. Zur Darstellung des Naphtazarins wird in die auf  $200^{\circ}$  erhitzte Schwefelsäure alles Dinitronaphtalin und dann in kleinen Portionen Zinkstaub eingetragen, worauf die Temperatur noch etwa 20 Minuten lang constant erhalten wird. Man läßt erkalten, trägt in kochendes Wasser ein, filtrirt nach 48stündigem Stehen, trennt das auf dem Filter bleibende Naphtazarin durch Lösen in wässeriger Kalilauge von unangegriffenem Dinitronaphtalin und fällt es mit verdünnter Schwefelsäure aus. So dargestellt enthält es noch den von Liebermann erwähnten schwarzen Körper. Da beim Sublimiren des rohen Naphtazarins ein grosser Theil verkohlt, so löst man besser in erwärmtem Eisessig, filtrirt von dem dabei zurückbleibenden schwarzen Körper und destillirt bei einer  $100^{\circ}$  wenig übersteigenden Temperatur ab. Man erhält es so als krystallinische metallisch glänzende Masse. Läßt man bei der Darstellung des Naphtazarins das Zink weg, so erzielt man dasselbe Resultat. Es ist dabei nicht nöthig, wie Persoz (3) angiebt, die Temperatur höher als  $200^{\circ}$  zu steigern, aber es muß dann etwa dreimal so lange erhitzt werden als bei Anwendung von Zink. Beim Erhitzen von 4 g Dinitronaphtalin mit Schwe-

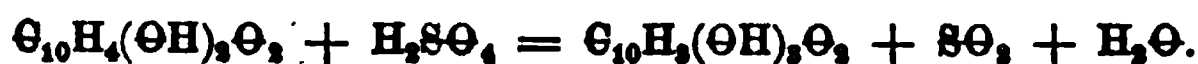
Dioxyaphto-  
chinon  
(Naphta-  
sarin).

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 251 u. 488; im Auss. Zeitschr. Chem. 1871, 459 u. 538; Bull. soc. chim. [2] 15, 280; Chem. Centr. 1871, 340. — (2) Jahresber. f. 1861, 955 und f. 1870, 567. — 3) Jahresber. f. 1861, 957.



Dioxynaph-  
tochinon.  
(Naphta-  
zarin).

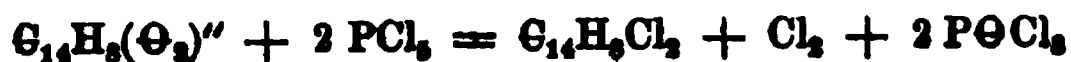
felsäure auf 200° bis zur völligen Umwandlung in Naphtazarin wurden 450 cbcm Gas erhalten, das in 100 Vol. enthielt : 86.45 Proc. SO<sub>2</sub>, 7.01 N und 6.54 CO. Der bei der Darstellung des Naphtazarins stets auftretende schwarze Körper wurde von Aguiar und Bayer näher untersucht. Zur Darstellung desselben wird das bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Dinitronaphtalin entstehende Product in Wasser eingetragen und der schwärzliche Niederschlag von der blauvioletten Flüssigkeit abfiltrirt. Dieser wird öfters mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser ausgekocht, wobei viel Ammoniak in Lösung geht, darauf in Natronlauge gelöst, die filtrirte Lösung mit Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag mit heißem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Der Analyse nach ist er *Trioxynaphtochinon* C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(OH)<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>. Derselbe Körper entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtazarin :



Getrocknet zeigt das Trioxynaphtochinon einen röthlich metallischen Glanz, ist unsublimirbar, löst sich in Alkalien mit schmutzig blauvioletter Farbe, färbt heißes Wasser schwach röthlich und ist in heißem Eisessig-Alkohol etwas löslicher. Mit Zinkstaub liefert es Naphtalin. Bei einer Operation, welche jedenfalls zu weit geführt wurde, resultirte, auf dieselbe Art gereinigt, ein Körper, der in seinen Eigenschaften wenig von dem beschriebenen abwich und sich durch die Analyse als ein Gemenge von Tri- und *Tetraoxynaphtochinon* charakterisirte. — In der erwähnten blauen Flüssigkeit, aus der sich beim Kochen Naphtazarin ausscheidet, geht die Bildung desselben auch in der Kälte schon langsam vor sich, indem die Farbe in Roth übergeht. Die blaue Lösung enthält jedenfalls noch kein fertiges Naphtazarin; es ist nur wenig Ammoniak darin vorhanden, nach dem Kochen dagegen ziemlich viel. Entzieht man derselben die Schwefelsäure durch kohlens. Baryum, so

erhält man eine blauviolette neutrale Flüssigkeit, die nach Entfernung des kohlen. Salzes Baryt enthält. Beim Ansäuern bleibt sie blau, beim Erhitzen wird sie roth, indem Ammoniak gebildet wird und dann Naphtazarin nachweisbar ist. Aus der angesäuerten barythaltigen oder selbst aus der ursprünglichen blauvioletten Flüssigkeit scheidet sich beim Stehen eine zweite Verbindung ab, welche sich sowohl durch die violette Farbe ihrer Lösungen, als auch durch anderweitiges Verhalten von dem letztgenannten Körper unterscheidet. Sie giebt unter Ammoniakabspaltung ebenfalls Naphtazarin, doch geht diese Umwandlung etwas schwieriger vor sich. Das nach Roussin'schem Proceß dargestellte Naphtazarin enthält in der Regel eine gewisse Menge dieser Verbindung. Beim Erhitzen verkohlt sie größtentheils.

Durch mehrstündiges Erhitzen von Anthrachinon mit 2 Mol. Phosphorsuperchlorid und etwas Phosphoroxychlorid auf 190 bis 200° und Umkrystallisiren der auf Zusatz von Wasser entstehenden Fällung erhielten C. Graebe und C. Liebermann (1) gelbe Nadeln, die sich unzersetzt sublimiren ließen, durch wässerige oder alkoholische Kalilauge sich nicht veränderten und sich schwer in Alkohol und Aether, leicht in Benzol lösten. Der Analyse nach waren sie *Trichloranthracen*, dem noch eine chlorreichere Verbindung beigemengt war. Bei zwei anderen Versuchen wurden bei der Analyse Zahlen erhalten, die sich den für *Tetrachloranthracen* berechneten sehr nähern. Die Bildung des Trichloranthracens erklärt sich durch die Gleichungen:



R. Böttger und Th. Petersen (2) machten Mittheilung über *α-Dinitroanthrachinon* (3). Während Anthra-

Anthrachinon  
gegen POCl<sub>3</sub>.

α-Dinitroan-  
thrachinon.

(1) Ann. Chem. Pharm. 160, 125. — (2) In der in diesem Bericht unter „Amine“ angeführten Abhandlung. — (3) Jahresber. f. 1870, 774; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1870, 905.

$\alpha$ -Dinitroanthrachinon.

chinon von Salpetersäure allein nicht wird es durch ein Gemisch von Schwefelsäure leicht nitriert. Das dabei entstehende  $\alpha$ -Dinitroanthrachinon fällt aus seiner salpetersauren Lösung durch Eingießen in Wasser in gelbliche Flocken, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol noch schwerer in Aether löslich sind. Durch Abmischen mit Wasser wird es in kleinen monoklinen, fast farblosen Kryställchen erhalten. Bei Erwärmen geht es zu einer braunen Masse zusammen, welche bei Temperatur allmählig, aber unter Verlust des Rückstandes, gelbe bis bräunliche, kreuzförmig oder schwalbenschwanzartige, wohl sägenförmig aneinander gereihliche Formen wie die aus Lösung sublimiren. Bei Behandlung mit Salpetersäure liefert es reichlich Alizarin. — Wird 1 Th.  $\alpha$ -Dinitroanthrachinon in 18 Th. Wasser erwärmt, so entsteht ein Farbstoff  $C_{14}H_8N_2O_6$ . Bei 200° beginnt eine mäßige Entwicklung von Schwefelsäure, indem die zuerst braungelbe Lösung roth wird. Bei zu heftiger Reaction entfernt man die Wärmequelle und erwärmt darauf wieder, bis die Entwicklung der schwefeligen Säure aufhört. Die Masse wird sodann in kaltes Wasser gefällen, ausgewaschenen Flocken in verdünntem Ammoniak gelöst, durch Abmischen mit Wasser gefällt und durch Lösen in Alkohol und Abdampfen desselben gereinigt. Derselbe Farbstoff entsteht auch bei Behandlung von Anthrachinon mit Salpetersäure (16 bis 18 Th.  $H_2SO_4$  und 1 spec. Gew.). Er löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, schwerer in Benzol mit gelber Farbe und scheidet sich aus diesen

erdunsten krystallinisch-körnig violettroth, beim Verdampfen, namentlich aus Weingeist, in metallglänzenden Krusten ab. Concentrirte st ihn mit schön fuchsinrother Farbe. Baumladurch auch ohne Beize violettroth gefärbt. on schmilzt er zu einer violettrothen Flüssig-ur ein kleiner Theil sublimirt krystallinisch, erkohlt dabei. Beim Schmelzen mit Aetzkali h Ammoniak; die Masse bleibt lange violett-konnte die Bildung von Alizarin nicht den. Bei Behandlung mit Zink und Schwe-allmählig Entfärbung und Zersetzung ein. — ann (1) bemerkt bezüglich des bei Ein-Schwefelsäure auf Dinitroanthrachinon ent-rbstoffes, dessen Bildung Er schon früher ls er beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in Aggregat dunkler Krystallnadeln übergeht, n Zustande obwohl unter bedeutender Ver-tallgrünlänzenden, dem Naphtazarin gleichen-sublimiren. Sie enthalten Stickstoff, jedoch eutender Menge. Der Dampf dieser Ver-zt die Farbe des Dampfes von Indigo.

*α*-Dinitroanthrachinon.

achinon  $C_{14}H_7(O_2)OH$ , das zuerst von Glaser ls Nebenproduct bei der Alizarinfabrikation urde, entsteht nach C. Graebe und C. n (2) als erstes Product bei der Einwirkung Anthrachinonmonosulfosäure (3) oder Mono-inon. Zur Trennung von beigemengtem t man mit Baryum-, Blei- oder Calcium-fällt es aus dem Filtrat mit einer Säure. alige Wiederholung dieser Operation und

Oxyanthrachinon.

ch. Ges. Ber. 1871, 230. — (2) Ann. Chem. Pharm. tech. ch. Ges. Ber. 1871, 108. — (3) Vgl. diesen Be-chinonsulfosäuren.

Sublimiren der Fällung e  
gelben Blättchen, durch  
Aether in feinen gelben N  
wenig in heißem Wasser  
Aether. Gegen Basen u  
Alizarin. Aus der brau  
Schwefelsäure wird es d  
Gebeizte Baumwolle läßt  
Erhitzen mit Kali liefert  
Anthracen. Das *Bary*  
bildet mikroskopische gel  
lich in Wasser löslich, in  
In käuflichem Krappextra  
nachgewiesen werden.

L. Henry (1) macht  
*monobasischer Säuren*. I  
Phosphorsuperchlorid auf  
z. B. Bernsteinsäure, das  
so verwandte Henry z  
die Salze der Monoätherc  
und stellte so durch Ein  
oder Phosphoroxychlorid  
*oxalsäurechlorid (Aethyloa*  
Man versetzt zweckmäß  
unter Umschütteln mit .

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber.  
Ausg. Zeitschr. Chem. 1871, 59  
soc. chim. [2] 18, 101.

Ueberschuß, erhitzt die trocken bleibende Masse nach Beendigung der energischen Reaction im Oelbade und rectificirt das Destillat. Es ist eine farblose, klare, bewegliche Flüssigkeit von erstickendem Geruch, die ohne Zersetzung bei 140° siedet. Spec. Gew. bei 16° = 1.2160; Dampfdichte = 4.68 (berechnet 4.71). Raucht stark an der Luft, zersetzt sich rasch mit Wasser und erzeugt mit Alkohol augenblicklich Oxalsäureäthyläther. Ammoniak und Amine wirken sehr heftig ein; mit Ammoniak in alkoholischer Lösung erhält man *Oxaminsäure-äthyläther*  $C_2O_2 \begin{smallmatrix} NH_2 \\ \backslash \\ \backslash \end{smallmatrix} C_2H_5$ , mit Anilin festen, krystallinischen *Phenyloxaminsäure-äthyläther*  $C_2O_2 \begin{smallmatrix} NHC_6H_5 \\ \backslash \\ \backslash \end{smallmatrix} C_2H_5$ . — In analoger Weise stellte Henry das (nicht näher beschriebene) *Aetherbernsteinsäurechlorid*  $C_4H_4O_2 \begin{smallmatrix} Cl \\ \backslash \\ \backslash \end{smallmatrix} C_2H_5$  dar.

A. Freund (1) theilte eine Untersuchung über die bei der sauren Gährung (2) von Weizenkleie entstehenden Producte mit. Er fand, daß die Gährung der Weizenkleie eine Milchsäuregährung ist und daß dabei von flüchtigen Säuren, außer *Ameisensäure*, nur *Essig-*, *Butter-* und *Capronsäure* entstehen, hingegen keine *Propion-* und *Valeriansäure*. Es beruht demnach die Angabe Keller's (3), wonach hierbei vorzugsweise Propionsäure entstehen soll, auf einem Irrthum (4).

Producte der sauren Gährung der Weizenkleie.

J. Wislicenus (5) machte Mittheilung über zum Theil gemeinschaftlich mit Ponomareff ausgeführte Versuche über die *Einwirkung von Silber- und Kupferstaub auf Acetyljodid*. Silberstaub reagirt im höchsten Grade

Acetyljodid gegen Silber und Kupfer.

(1) J. pr. Chem. [2] 3, 224; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 306; Chem. Soc. J. [2] 9, 545. — (2) Als Ferment wurde dabei gegerbtes oder ungegerbtes Leder verwendet. Das Gährungsgemisch enthielt Kreidepulver. — (3) Jahresber. f. 1850, 396. — (4) Vgl. Forster, Jahresber. f. 1852, 498. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 525; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 570; Chem. Centr. 1871, 467; Bull. soc. chim. [2] 13, 286.



er von der Mutterlange durch Abtropfen befreiten Krystalle, welche bei einzelnen oft umgeschmolzen worden waren. Die *en* ergaben von 18.12 bis 35.66 Proc. *en*.

und H. Kolbe (2) machten Mittheilung Elektrolyse einer concentrirten Lösung (3) durch sechs Bunsen'schen Elemente ucte. Das am + Pol auftretende Gas calcium, dann durch eine mit Kälte- e Röhre, hierauf durch Kalilauge und entrirte Schwefelsäure geleitet. In der öhre condensirte sich ein Gemisch von isensäure- und Kohlensäuremethyläther. r noch Aethylen beigemischt, das in er Menge unabsorbirt durch die Schwe- ing. Letztere war schliesslich dunkel t eine Sulfosäure, wahrscheinlich Isäthion- ethyl zerlegt sich durch den Inductions- heidung von Kohle und Verdreifachung gebildete Wasserstoffgas brannte hernach t deutlich leuchtender Flamme, vielleicht en gleichzeitig gebildetem Acetylgas

*Beleg.  
Kalium,  
Elektrolyse.*

t (4) hat die Methode von Kolbe (5) *Trichloressigsäure* dahin modificirt, rat mit dem dreifachen Gewicht rauchen- übergossen zunächst 3 bis 4 Tage lang

*Trichloressig-  
säure.*

lassen geschah im verschlossenen umgekehrten ohnen des Pfropfens das Ganze sofort erstarrt. — , 46; im Anz. Chem. Centr. 1871, 545; Bull. l. — (8) Jahresber. f. 1849, 335. — (4) Compt. usz. Zeitschr. Chem. 1871, 849; Bull. soc. chim. Centr. 1871, 584; Chem. Soc. J. [2] 9, 812. — . 54, 184 u. Jahresber. f. 1870, 687.



directen Sonnenlicht aussetzt und dann destillirt. Trichloressigsäure siedet bei  $195^{\circ}$ , schmilzt bei  $52\text{--}3^{\circ}$  erstarrt bei  $44\text{--}8^{\circ}$ . Aus 480 g Chloralhydrat wurden 100 g Trichloressigsäure erhalten. Durch Lösen der beiden Carbonate in überschüssiger Trichloressigsäure Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur t Clermont (1) die folgenden Salze: *Natriumsalz*  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$ , gleicht dem essigsauren Natrium. *Baryumsalz*  $(\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2)_2\text{Ba} + 6\text{H}_2\text{O}$  bildet breite, sehr dünne Blätter. *Strontiumsalz*  $(\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2)_2\text{Sr} + 6\text{H}_2\text{O}$ , zu radialen Tafeln vereinigte Prismen. *Calciumsalz*  $(\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2)_2\text{Ca} + 6\text{H}_2\text{O}$ , prismatische durchscheinende Nadeln.

J. Schaffer (2) hat aus den bei der Fabrikation des Chlorals als auftretenden Nebenproducten *Dibromessigsäure* (3) die über  $180^{\circ}$  siedende Theil des Rohproductes mit Wasser versetzt, die wässrige Lösung von dem unlöslich abscheidenden Tetrabromkohlenstoff getrennt, mit Natriumcarbonat neutralisirt und das so erhaltene rohe Natriumdibromessigs. Baryum durch Behandeln mit Thierkohle wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Daraus wird die Säure durch Schwefelsäure abgeschieden. Die Dibromessigsäure bildet dicke weiße krystallinische Massen, welche nicht in ausgebildeten einzelnen Krystallen erhalten werden lassen, da die Säure erst nach Entfernung der letzten Spur des Lösungsmittels fest wird. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Sie riecht schwach nach Essigsäure und ihre Dämpfe reizen die Schleimhäute heftig.

Bei geringer Zersetzung siedet sie bei  $232$  bis  $234^{\circ}$ . Beobachtungen bezüglich des Schmelzpunktes schwanken zwischen  $45$  bis  $50^{\circ}$ , da die Säure äußerst rasch Wasser zerfällt. Eine nicht vollkommen reine Säure erstarrt im Wasser um gar nicht, oder erst nach langer Zeit, fügt man

Compt. rend. 72, 501; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 580;  
Soc. J. [2] 9, 1048. — (2) In der S. 513 angeführten Abhand-  
— (3) Jahresber. f. 1858, 285; f. 1870, 640.

aber concentrirte Schwefelsäure zu, so krystallisirt sie in wenigen Minuten. Die Salze der Dibromessigsäure sind mit Ausnahme des Silber- und Quecksilberoxydulsalzes in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisiren leicht. Das *Kaliumsalz*  $2C_2HBr_2O_2K + H_2O$  bildet grofse luftbeständige Säulen, das *Ammoniumsalz* weifse durchsichtige Prismen. Das *Baryumsalz*  $(C_2HBr_2O_2)_2Ba + 4H_2O$  verwittert an der Luft sehr schnell und bildet grofse glänzende farblose Prismen. Das *Bleisalz*  $(C_2HBr_2O_2)_2Pb$  krystallisirt in kleinen glänzenden weifsen, sternförmig gruppirten Nadeln. Das *Silbersalz*  $C_2HBr_2O_2Ag$  bildet kleine nadelförmige weifse Krystalle, die sich am Licht schwärzen. Es verpufft beim Erhitzen unter Bildung von Bromsilber und zersetzt sich allmählig beim Aufbewahren. Beim Kochen mit Wasser scheidet es Bromsilber ab. Das *Quecksilberoxydulsalz* krystallisirt in kleinen weifsen glänzenden Blättchen, die sich beim Erwärmen mit Wasser wie das Silbersalz verhalten. Der *Aethyläther*, erhalten durch Kochen einer mit Schwefelsäure versetzten alkoholischen Lösung von Dibromessigsäure, ist eine farblose ölige, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von nicht unangenehmem, an Pfefferminzöl erinnerndem Geruch. Er siedet constant und unzersetzt bei  $192^\circ$ . Wird er mit alkoholischem Ammoniak gelinde erwärmt, so scheiden sich nach dem Erkalten lange zerbrechliche glänzende nadelförmige Krystalle von *Dibromacetamid* ab, die bei  $156^\circ$  schmelzen. — *Tribromessigsäure* (1) erhält man durch schwaches Erwärmen der Lösung von Bromal in rauchender Salpetersäure. Nach mehrstündigem Stehen ist die Reaction beendigt und bei einem nicht zu grofsen Ueberschufs von Salpetersäure scheidet sich die Tribromessigsäure in Blättchen aus, die von der Salpetersäure getrennt und durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

(1) Jahresber. f. 1863, 823.

• Sie bildet tafelförmige durchsichtige farblose luftbeständige, stark glänzende Krystalle, die nach Messungen von P. Groth dem monoklinen System angehören. Comb.:  $\infty P : 0P$ ; vollkommen spaltbar nach  $\infty P$ . Nach approximativen Messungen ist die Neigung von  $\infty P : \infty P = 111^{\circ}11'$ ,  $\infty P : 0P = 109^{\circ}54'$ ,  $0P : \infty P = 107^{\circ}42'$ . Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und lässt sich aus den Lösungen in Krystallen erhalten. Die Dämpfe sind erstickend und riechen schwach nach Essigsäure. Sie schmilzt bei  $130^{\circ}$  und siedet unter Abspaltung von Brom und Bromwasserstoff bei  $245^{\circ}$ . Die Salze der Tribromessigsäure sind bis auf das Silber- und das Quecksilberoxydulsalz in Wasser und Alkohol leicht löslich, werden aber in Lösungen schon durch gelindes Erwärmen in Bromoform und das betreffende Carbonat zerlegt und auch die freie Säure spaltet sich beim Erwärmen ihrer wässrigen oder alkoholischen Lösung in analoger Weise. *Natriumsalz*  $2C_2Br_3O_2Na + 5H_2O$ : stark glänzende weiße Blätter. *Baryumsalz*  $(C_2Br_3O_2)_2Ba + 3H_2O$ : glänzende tafelförmige dünne Krystalle. *Kupfersalz*: kleine bläulichgrüne leicht lösliche nadelförmige, in Warzen gruppirte Krystalle. *Bleisalz*  $(C_2Br_3O_2)_2Pb$ : kleine compacte sternförmig gruppirte Nadeln. Das *Silbersalz*  $C_2Br_3O_2Ag$  bildet kleine blätterige Krystalle; ist sehr unbeständig. Das *Quecksilberoxydulsalz* bildet kleine Blättchen und zersetzt sich feucht oder am Licht.

• G. E. Moore (1) hat Versuche über die *Elektrolyse der Cyanessigsäure* mitgetheilt. Bei Einwirkung eines Stromes von sechs Bunsen'schen Elementen auf eine concentrirte Lösung von reinem (2) cyanessigs. Kalium ent-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 519; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 569; Chem. Centr. 1871, 467; Chem. Soc. J. [2] 9, 701; Bull. soc. chim. [2] 18, 106. — (2) Die Cyanessigsäure wurde durch fractionirte Krystallisation des Bleisalzes aus dem zuerst erhaltenen Gemische von Monochlor- und Cyanessigsäure gereinigt.

wickelten sich am + Pol Gase, die durch Kali bis auf einen kleinen Rest (wahrscheinlich Stickstoff) absorbiert wurden. Durch Ausschütteln der am + Pol befindlichen, stark sauer reagirenden Lösung mit Aether, Behandeln dieser ätherischen Lösung mit wässriger Kalilauge und Verdunsten des Aethers wurde *Aethylencyanür*  $C_2H_4(CN)_2$  erhalten :



In einem Artikel von C. W. Blomstrand (1) : Schwefel-ätherderivate der Essigsäure. „Untersuchungen aus dem Laboratorium in Lund“ findet sich eine vorläufige Mittheilung über Schwefelätherderivate der Essigsäure: *Methyl-, Aethyl-, Phenylschwefellessigsäure* (oder Glycolsäure)  $H\Theta-C\Theta-CH_2-S(CH_3)$  und  $H\Theta-C\Theta-CH_2-S(C_6H_5)$ . Diese Verbindungen sind gut charakterisirte Säuren, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig oder, wie die Phenylverbindung, fest und krystallisirbar sind. Die Kupfersalze krystallisiren besonders gut.

*Glycolsäureäthyläther*  $C_2H_2(C_2H_5)_2O_2$  (2) erhält man, Glycolsäure-äthyläther. nach L. Henry (3), leicht, indem man eine Auflösung von Natriumalkoholat nach und nach zu Monochloressigsäure fügt und einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Wasser scheidet aus der vom ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltrirten Lösung nichts aus. Das bei der fractionirten Destillation bei  $150^\circ$  übergehende Product wird mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und darauf rectificirt. Spec. Gew. bei  $150^\circ = 0.9770$ .

Bezüglich der Bemerkungen von W. Heintz (4), H. Kolbe (5), Ad. Claus (6), S. Cannizzaro (7) über die Constitution der Diglycolsäure (8) und der Glycolamidsäuren müssen wir auf die Abhandlungen verweisen. Diglycolsäure (Glycolamidsäuren), Constitution.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 717. — (2) Jahresber. f. 1864, 865. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 706; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 660; Bull. soc. chim. [2] 18, 295. — (4) J. pr. Chem. [2] 3, 69 u. 120. — (5) J. pr. Chem. [2] 3, 78. — (6) J. pr. Chem. [2] 3, 128. — (7) Gazz. chim. ital. 1871, 407. — (8) Jahresber. f. 1870, 641.



Wasserbad noch flüssig blieb, und dann in den an einem <sup>Propionsäure.</sup> Rückflusskühler befindlichen, im Wasserbad erhitzten Kolben trockenes Kohlenoxyd etwa 20 Stunden lang unter häufigem heftigem Schütteln eingeleitet. Das mit Wasser verdünnte Reactionsproduct wurde mit Schwefelsäure neutralisirt und nach dem Eindampfen und Auskrystallisiren des größten Theils der Sulfate die Mutterlange mit überschüssiger Schwefelsäure destillirt. In dem Destillat findet sich neben wenig Propionsäure noch Ameisensäure, herrührend von dem bei der Darstellung des Aethylats nicht vollständig auszuschließenden Wasser. Zur Darstellung der Propionsäure wurde entweder die Ameisensäure durch Behandlung mit Quecksilberoxyd zerstört, oder es wurden die trockenen Bleisalze durch Alkohol getrennt.

Ed. Linnemann (1) fand den Siedepunkt der reinen *Propionsäure* zu  $140.71^{\circ}$  (corrigirt und auf 760 mm Druck reducirt). Dieselbe war nach dem von Ihm (2) früher mitgetheilten Verfahren dargestellt und nach der von Ihm (3) beschriebenen Methode der fractionirten Destillation sorgfältig gereinigt. Spec. Gew. bei  $19^{\circ} = 0.9961$ . Aus Jodäthyl durch Behandlung mit Cyankalium u. s. w. dargestellte Säure hatte den corrigirten und reducirten Siedepunkt  $140.67^{\circ}$ . Sie ist nach allen Verhältnissen mit Wasser mischbar, optisch-inactiv und wird bei  $-21^{\circ}$  nicht fest. Salze und auch glasige Phosphorsäure scheiden sie nicht aus ihrer wässerigen Lösung ab, sondern nur die concentrirte Säure kann durch Chlorcalcium theilweise entwässert werden. Dabei wird jedoch stets viel Salzsäure frei, indem Kalk in Lösung geht. Die trockene Säure zieht leicht Wasser an. Aus dieser reinen Säure wurden die folgenden Salze dargestellt: Das *Kalksalz* krystallisirt beim Stehen der concentrirten Lösung über Schwefelsäure in durch-

(1) In der S. 40 angeführten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1868, 482. — (3) Dieser Bericht S. 40.







reinigung Anfangs mit etwa 50pro-  
 cent stärkerem Alkohol gewaschen  
 und besser aus verdünntem Alkohol  
 aus bei 110° getrocknete Salz ist was  
 bei 140°, sintert bei 160° zusammen,  
 verliert an Gewicht und beginnt bei 180°  
 in Wasser ist es ziemlich leicht (leicht  
 löslich), in Alkohol selbst in der Hitze  
 dagegen löst es sich reichlich in 5  
 Theilen der Siedehitze und scheidet sich  
 bei Abkühlung langsam in Nadeln aus. In Aether  
 wird die heisse Lösung dieses Doppelsalzes  
 mit heissen Lösung der äquivalenten  
 Silberlösung versetzt, so scheidet sich beim  
 Abkühlen farblosen Nadeln ab und auch aus  
 Aether fällt man auf Zusatz von salpetersauren  
 Silber-Niederschlag von acryls. Silber  
 Lösung des Calciumdoppelsalzes mit  
 Ammonium freit und dann destillirt, so geht man  
 in Acrylsäure über, während Aethylenmilch-  
 Säure wurde durch ihr Calcium-  
 Salz als Calciumsalz (1) identificirt. Das  
 Calciumsalz ein Doppelsalz von acrylsäure  
 Calcium und nicht diäthylenmilchs. C  
 raus hervor, dass man es durch Be  
 mit Oxalsäure und Neutralisiren mit  
 und dass es durch Vermischen der  
 mit diäthylenmilchs. Calcium dargestellt  
 werden, andere Doppelsalze (von Baryt  
 Salzen, führten nicht zum Ziel. —  
 aus welcher bei der Darstellung des  
 Calciums dieses möglichst auskrystallisi-  
 rten Consistenz abgedampft und mit

(1) Dieser Bericht S. 564.

Alkohol versetzt, so scheidet sich noch mehr jenes Salzes aus, und die davon getrennte Flüssigkeit enthält nur noch sehr wenig davon. Fügt man nun noch mehr Alkohol hinzu, bis Trübung eintritt, die beim Schütteln nicht mehr verschwindet, so setzen sich aus dem Filtrat langsam Krystalle des Calciumsalzes der Aethylenmilchsäure  $(C_3H_5O_2)_2Ca + 2H_2O$  ab, das von beigemengtem acryläthylenmilchs. Calcium durch Auslesen der 1 bis 2 Linien langen breiteren Krystalle und Umkrystallisiren derselben aus verdünntem Alkohol befreit wird. Um möglichst viel eines reinen äthylenmilchs. Salzes zu erhalten, muß die Acrylsäure aus der Mischung der Kalksalze entfernt werden. Zu dem Ende fällt man die wässrige Lösung des unreinen Calciumsalzes mittelst Schwefelsäure und Alkohol, fällt im Filtrat die überschüssige Schwefelsäure mittelst Barythydrat genau aus und destillirt den Alkohol und einen Theil der Acrylsäure ab. Aus der vom Alkohol befreiten Flüssigkeit schied sich beim Erkalten eine schwer lösliche Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{18}H_{26}O_{13}$  in geringer Menge (einige Decigramme bei Anwendung von 200 g Jodpropionsäure) ab. Dieser Körper ist in Wasser, auch in heißem, schwer löslich und krystallisirt daraus in mikroskopischen, concentrisch gruppirten, flachen Nadeln. Schmilzt zwischen 50 und 60°, ist in Alkohol und Aether etwas löslich, scheidet sich beim Erkalten der heißen alkoholischen Lösung in mikroskopischen maulbeerartigen Anhäufungen aus und krystallisirt am Deutlichsten beim Verdunsten der ätherischen Lösung in Form kugelförmiger oder federförmig aggregirter mikroskopischer Nadeln. Die Reaction ist schwach sauer; Ammoniak löst den Körper. Vielleicht entstand er aus Acrylsäure nach der Gleichung:  $6C_3H_4O_2 + H_2O = C_{18}H_{26}O_{13}$ . Aus der von dieser Substanz geschiedenen Flüssigkeit wurde durch mehrfaches Einkochen mit Wasser zur Verjagung der Acrylsäure, Neutralisiren mit kohlens. Zink, Verdampfen zum dicken Syrup und Versetzen mit Alkohol *äthylenmilchs. Zink* in Krystallen

Aethylden-  
chlor- und  
Aethylenjod-  
propionsäure  
gegen Kalk.

erhalten. Die Mutterlauge derselben dunsten einen Syrup, aus dessen wässe beim Verdunsten über Schwefelsäure wäthylenmilchs. Zink  $(C_2H_5O_2)Zn + 4$  Dieses verliert schon über Schwefelsäure

C. O. Harz (1) theilte Beobachtungen mit. Lässt man nach den Angaben Molken vergähren, so bilden sich, wenn in offenen Gefässen verläuft, außer dem Säureferment auf der Oberfläche große Gliederhefe, welche die Ausbeute an trüchtigen. Die Bildung derselben lässt wenn man die Gährung in geschlossenen mit einem unter Wasser mündenden die Kohlensäure versehen sind, vor sich Zeit zu Zeit wird die freie Säure durch Soda oder Natriumdicarbonat neutralisirt giebt man gleich von Anfang an die Natriumdicarbonat in Stücken in den Ball erfolgt am Besten, wenn die Flüssigkeit sauer reagirt und eine Temperatur von Bei Anwendung von Bierhefe verläuft gährung auffallend rasch. Nach Beendigung säuert man mit verdünnter Schwefelsäure hitzt zum Sieden, colirt, dampft zur Sy zieht mit Alkohol aus und destillirt die Stellung von milchs. Eisen versetzt man Abdestilliren des Alkohols verbleibende der nöthigen Menge Eisenvitriol (so wie zum Absättigen verwendete), der in mit gesäuertem heißem Wasser gelöst ist.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 30, 501. — (2) saurer oder süßer Molken 5 bis 6 Th. Milchsucker 20° und sättigt die entstehende Milchsäure mit Kryalle 1 bis 2 Tage ab.

kalten ist der größte Theil des milchs. Eisens in Krystallen abgeschieden; ein weiteres Eindampfen der Mutterlauge liefert nur wenige meist schlechte Krystalle. Harz giebt noch die folgende Vorschrift zur Darstellung der Milchsäure: 3 Th. Milchsucker, 36 Th. gemeines Wasser, 0.5 bis 0.75 Th. kleberreiches Mehl, 1 oder 2 Eßlöffel voll Bierhefe, 6 Th. Krystallsoda oder 3 Th. Natriumdicarbonat. Ist die Gährung einmal durch Milchsucker eingeleitet, so läßt sie sich durch Zusatz von Rohrzucker weiterführen.

F. Hoppe-Seyler (1) theilte Beobachtungen mit <sup>20)</sup> über die *Bildung von Milchsäure aus Zucker* (Traubenzucker, Milchsucker, Rohrzucker) ohne Gährung. Bringt man 500 g Traubenzucker in einer geräumigen Retorte mit  $\frac{1}{2}$  l Natronlauge von 1.34 spec. Gew. und dem gleichen Volum Wasser zusammen und erwärmt auf dem Wasserbade, so tritt bei ca. 96° sehr heftige Reaction ein, weshalb es gerathen ist, nicht größere Quantitäten auf einmal in Arbeit zu nehmen. Die Temperatur steigt über 116°, die Flüssigkeit siedet stark, ohne daß sich Gas entwickelt, und nimmt einen nicht unangenehmen Geruch an. Wird sie nach hinreichendem Erkalten mit der zur Neutralisation des ganzen Natrongehaltes gerade hinreichenden Quantität verdünnter Schwefelsäure versetzt, durch Abdampfen concentrirt und mit Aether geschüttelt, so giebt sie an diesen neben wenig Brenzcatechin (2) und anderen schmierigen Producten Milchsäure ab. Letztere wird durch Schütteln mit Wasser und Baryumcarbonat dem Aether entzogen, das Baryumsalz in das Zinksalz verwandelt und dieses durch Umkrystallisiren gereinigt. Die daraus erhaltene Säure erwies sich als identisch mit der Aethylidenmilchsäure. Circumpolarisation zeigt die sehr concentrirte wässerige Lösung der Säure nicht. Da außer Ameisensäure fette flüchtige

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 346; im Auss. Zeitschr. Chem. 1871, 507; Chem. Centr. 1871, 389; Bull. soc. chim. (2) 115, 231. — (2) Vgl. diesen Bericht S. 476.

misc

erde

er

er

0 P

so

Was

ob

f P

ativ

Ac

Sch

cht

nd

von

af 2

erse

ifs

at

setz

hol

hre

mp

d

t d

(H

Was

liefe

ein

0, 2

Ch

Die

aber

17°

1 ver

gezogen werden kann auf die Lagerungsformel des Derivates.

K. Kraut (1) hat versucht, durch Erhitzen von Milchsäureäthyläther mit essigs. Zink *Acetylmilchsäureäther* darzustellen. Es fand in 7 Stunden bei 100° keine Einwirkung statt; bei 160° wurden Essigäther und milchs. Zink gebildet.

Acetylmilchsäureäther, versuchte Darstellung.

J. Wislicenus (2) hat nachgewiesen, daß die *synthetische Aethylenmilchsäure* nicht identisch ist mit der aus Glycerin-Jodpropionsäure darstellbaren „*Hydracrylsäure*“, so daß jetzt vier isomere Säuren von der Formel  $C_3H_5O_3$  bekannt sind. Die vollständige Reindarstellung der Aethylenmilchsäure ist mit außerordentlichen Schwierigkeiten verbunden, da ihre Salze kaum krystallisiren. Wie Wislicenus (3) früher angab, läßt sich das leicht lösliche, früher nur amorph bekannte Zinksalz der Hydracrylsäure leicht in ausgezeichnet schönen Krystallen erhalten, sobald man nur die ganz gesättigte Lösung freiwillig verdunsten läßt. Das Zinksalz der synthetischen Aethylenmilchsäure krystallisirt unter gleichen Bedingungen nicht. Nach Beobachtungen von Heintz (4) bildet die Hydracrylsäure ein schwer lösliches Zink-Calciumdoppelsalz, wenn man das reine Zinksalz und das reine Calciumsalz in nicht zu verdünnter Lösung mit einander mischt. Die Salze beider Metalle mit synthetischer Aethylenmilchsäure zeigen beim Vermischen ihrer Lösungen selbst bei sehr starker Concentration niemals die Bildung eines krystallinischen Absatzes, sondern trocknen zusammen gummiartig ein. Endlich liefert die Hydracrylsäure oder eines ihrer Salze beim Erhitzen mit Jodwasserstoff stets wieder Glycerin-Jodpropionsäure, und es reichen zur Ausführung dieses Versuches schon 0.1 bis 0.2 g Substanz aus; die synthetische

Synthetische Aethylenmilchsäure und Hydracrylsäure.

(1) In der S. 383 mitgetheilten Abhandlung. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 522; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 570; Chem. Centr. 1871, 468. — (3) Jahresber. f. 1870, 653. — (4) Dieser Bericht S. 564.

Aethylenmilchsäure dagegen liefert grösserer Menge genau eben so b der charakteristischen  $\beta$ -Jodpropion Bemerkungen von Wislicenus optisch activen Fleischmilchsäure müssen wir auf die Abhandlung v

äthyliden-  
milchsäure,  
Zink-Cal-  
ciumdoppelsalz

Vermischt man nach W. H Lösungen des Calcium- und Zinkmilchsäure in annähernd äquivalenten 1 je nach dem Grade der Concentration kürzerer Zeit *äthylidenmilchsäure*. Zink +  $(C_2H_5O_2)_2Ca$  als krystallinisch. Deutliche Krystalle erhält man durch Schlagen in möglichst wenig heissem Wasser der Lösung über Schwefelsäure. Wasser nur wenig löslicher als in 11.5 Th. Wasser von 15°. In ist es auch in der Kochhitze ganz. Verbindung kann dazu dienen, die zu reinigen. Man theilt die unreinen Theile, sättigt den einen mit Kalk, oxyd und vermischt beide. Das umkrystallisirte Salz wird mit Zink und durch eine genau abgewogene Säure vom Calcium befreit.

Fleischmilch-  
säure.

W. Heintz (2) vermuthet, Salze Doppelsalze der Äthylidenmilchsäure (3) seien. Bringt man nämlich von Äthyliden- und Äthylidenmilchsäure

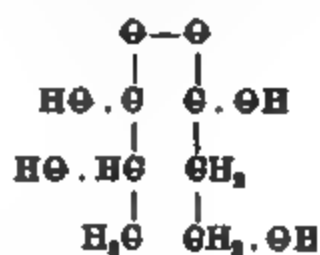
(1) Ann. Chem. Pharm. 1871, 291; 1871, 220; Chem. Centr. 1871, 260; B. Chem. Soc. J. [2] 1871, 361. — (2) Ann. Chem. Phys. 1871, 194; Chem. Centr. J. [2] 1871, 362; Bull. soc. chim. [2] 1871, 2. die vom Glycerin derivirende Säure.

krystallisirt in allen Fällen, mögen die gemischten Salze <sup>Fleischmilch-  
säure.</sup> einfach zur Krystallisation gebracht oder wiederholt durch Verdunsten der Lösung zur Trockne gebracht und dann erst krystallisirt werden, zuerst ein schwer lösliches Zinksalz mit allen Eigenschaften und der Zusammensetzung des äthylidenmilchs. Zinks aus. Wird aber die davon getrennte Mutterlauge bis zum dünnen Syrup eingedampft und längere Zeit sich selbst überlassen, so scheidet sich eine verhältnißmäßig nur sehr kleine Menge eines viel leichter löslichen Zinksalzes mit 2 Mol. Krystallwasser aus, das mit einem Gemisch von gleichen Volumen Alkohol und Wasser ohne zu bedeutende Verluste gewaschen werden kann (1). 1 Th. des Salzes löst sich bei 14° in 6.2 Th. Wasser; es ist dies nahezu die Löslichkeit, welche nach Engelhardt (2) das fleischmilchsaure Zink in der Kälte besitzt. Heintz weist darauf hin, daß nach Wislicenus (3) aus dem fleischmilchsauren Zink durch Alkohol ein Salz ausgezogen werden kann, das alle Eigenschaften des äthylidenmilchs. Zinks besitzt, und theilt mit, daß Er unter Umständen aus Fleisch eine Säure erhalten habe, deren Zinksalz aus vielem Wasser krystallisirt alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des äthylidenmilchs. Zinks zeigte und bei 16° sich in 55.2 Th. Wasser löste. Die von diesem äthylidenmilchs. Zink getrennten Mutterlaugen lieferten beim Verdunsten ein Salz von dem Wassergehalt des fleischmilchs. Zinks. Zuletzt aber hinterblieb in der Mutterlauge keine wesentliche Menge eines noch leichter löslichen Zinksalzes, so daß es nicht möglich war, die Gegenwart auch der Aethylenmilchsäure in der Milchsäure des Fleisches außer Zweifel zu setzen. Wenn auch hiernach die Voraussetzung, von der Heintz bei Seinen Versuchen ausging, daß nämlich das fleischmilchs. Zink

(1) Durch Einkochen der Lösung abgeschiedenes äthylidenmilchs. Zink enthielt 3 Mol.  $H_2O$ . — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 518. — (3) Jahresber. f. 1869, 583.



ein Doppelsalz der beiden Milchsäuren lich wird, so sind doch Thatsachen erlauben das fleischmilchs. Zink für wählten künstlich dargestellten Zink beide Salze sind bestimmt verschie dargestellte Salz zeigte keine Spur polarisirtes Licht. Das fleischmilch. Wasser bei 106° merklich langsame dargestellte. Außerdem kann erste krystallisirt werden, ohne seine Zusam zu ändern, letzteres nicht. Aus 1 mehrfaches Umkrystallisiren leicht re Salz erhalten werden, während bei Lösung von fleischmilchs. Zink, aus wasserstoff die Hälfte des Zinks er dertes fleischmilchs. Zink auskrystall getrennte Mutterlange mit Zinkoxyd g liefert. Bei Krystallisationen des fle steht oft, nachdem ein Theil des Salz die ganze Flüssigkeit zu einer durch in der sich unter dem Mikroskop kle seitige Tafeln und äußerst zarte la zeigen. Diese Erscheinung zeigt d Salz niemals. — Für die Fleischmilch die folgende Constitutionsformel auf :



E. Erlenmeyer (1) fand die L milchs. Zinks in Alkohol weit geri

(1) Ann. Chem. Pharm. 150, 262; im A 277; Chem. Centr. 1871, 889; Bull. soc. ch Soc. J. [2] 9, 546.

während Engelhardt(1) angiebt, daß es sich in 2·23 Th. <sup>Fleischmilch-  
säure.</sup> kaltem oder kochendem Alkohol löse. Wislicenus (2) gab an, daß sich das Zinksalz der Fleischmilchsäure durch Zusatz von starkem Alkohol zu seiner warm concentrirten Lösung in ein schwer lösliches krystallinisches Salz, welches ausfällt, und ein amorphes gelöst bleibendes spalte. Bei Wiederholung dieses Versuches fand Erlenmeyer, daß die weingeistige Mutterlauge von dem krystallinischen Salz bis zum letzten Tropfen krystallisirte. Trotzdem, daß zu der heiß gesättigten Lösung des Zinksalzes mehr als das zehnfache Volum starken Alkohols hinzugesetzt worden war, blieb die Lösung auch nach dem Abkühlen längere Zeit ganz klar. Erst als einige Kryställchen in die Lösung eingeworfen wurden, bildeten sich nach Verlauf einer Stunde den Wegen entsprechend, welche die Kryställchen genommen hatten, ganz isolirte und aufrecht stehende Röhren, deren Wände aus einem Netzwerk feinnadeliger Krystalle zusammengefügt waren. Von diesen Röhren aus schied sich dann sehr allmähig eine äußerst voluminöse, aus haarfeinen Nadeln bestehende Krystallmasse ab, die den Kolben ganz erfüllte und den Inhalt zum Gestehen brachte. Die Masse fiel beim Stehen zu einem sandigen Krystallpulver zusammen, das sich auf dem Boden des Kolbens absetzte. Dieses Zerfallen der Nadeln und der Krystallwassergehalt des Zinksalzes stimmt ganz mit den Angaben von Engelhardt überein; die Abweichung bezüglich der Löslichkeit in Alkohol erklärt sich wohl daraus, daß das Zinksalz unter Umständen stark übersättigte Lösungen zu bilden vermag. — Nach Dossios (3) soll die Fleischmilchsäure durch Kaliumdichromat und Salpetersäure einerseits und Salpetersäure für sich andererseits zu Malonsäure oxydirt werden. Erlenmeyer konnte trotz genauer Befolgung des von

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 518. — (2) Jahresber. f. 1869, 538.  
— (3) Jahresber. f. 1866, 384.

Dossios angegebenen Verfahrens weder noch in dem anderen Fall Malonsäure dationsproducten der Fleischmilchsäure n. Abweichungen in den Angaben von W. Dossios erklären sich vielleicht dadurch, flüssigkeit manchmal zwei Milchsäuren ent

Glycerin-  
säureäthyl-  
äther.

L. Henry (1) erhielt den *Glycerin*  $C_2H_5(C_2H_5)O_4$  durch mehrstündiges Erhitzen sehr syrupdicker Glycerinsäure mit 3 bis 4 Alkohol auf 170 bis 190°. Er ist eine dickflüssigkeit von bitterem Geschmack, welche jedoch in feuchter Luft oder in Berührung schnell sauer wird. Er siedet bei gewöhnlich 230 bis 240° (uncorrigirt); spec. Gew. 1. Salpeterschwefelsäure verwandelt ihn in  $(C_2H_5O)(C_2H_5O)(NO_3)_2$ , die ein leicht verflüchtliches, schweres Öl bildet. superchlorid liefert der Glycerinsäureäthyläther Chlorpropionsäureäthyläther.

Acrylsäure  
aus Allyl-  
alkohol.

Nach B. Tollens (2) oxydirt sich Allyl leicht mit Chromsäure oder Salpetersäure, letzterer neben wenig Nebenproducten (Oxalsäure und Brompikrin) eine bei 65 bis 66° schön krystallisirende Säure von der Zusammensetzung  $C_2H_4Br_2O_2$ , die wohl identisch mit Friedländer'scher propionsäure ist. Diese Säure reagirt heftig und bei Destillation des Reactionsproductes mit Salpetersäure und Behandlung des Destillates mit Kohlensäure erhielt Tollens ein Bleisalz und annähernd die Zusammensetzung der Oxalsäure besaß. Mit salpeters. Silber giebt das Natrium aus heißem Wasser unter theilweiser Reduktion

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 705; im Ausz. 640; Bull. soc. chim. [2] 18, 295. — (2) Zeitschr. — (3) Jahresber. f. 1861, 461.

sirenden Niederschlag von 59.85 und 60.13 Proc. Silbergehalt. Die freie wässrige Säure nimmt Brom auf.

C. Gr ün z w e i g (1) hat eine Untersuchung über *Buttersäure verschiedenen Ursprungs* mitgetheilt. Er fand, daß die Buttersäure der Kuhbutter Normalbuttersäure und die von Redtenbacher (2) im Johannisbrod (der Frucht von *Ceratonia siliqua* Linné) aufgefundene Säure Isobuttersäure ist. In dem Destillat der Tamarinden, in welchem v. Gorup-Besanez (3) die Gegenwart von Buttersäure vermuthete, konnte Gr ün z w e i g nur Essigsäure auffinden. Die nach Blyth (4) bei der Oxydation des Coniins entstehende Buttersäure ist Normalbuttersäure. — Die Normalbuttersäure liefert bei der Oxydation mit Chromsäure dieselben Producte wie die Isobuttersäure (5), nämlich : Essigsäure, Kohlensäure und Wasser; ätherartige Verbindungen, die nach Veiel (6) dabei entstehen sollen, wurden nicht aufgefunden. Die Normalbuttersäure wird etwas schwieriger oxydirt als die Isobuttersäure. Die Isobuttersäure stellte Gr ün z w e i g dar durch Eingießen von Gährungsbutylalkohol in eine auf 50° erwärmte 8procentige Chromsäurelösung (118 g Kaliumdichromat und 167 g Schwefelsäure zu 1 l verdünnt), Abdestilliren nach beendigter Reaction, Neutralisiren des sauren Destillates mit Natriumcarbonat und Abscheiden der Säure aus der concentrirten Salzlösung mittelst Schwefelsäure. Die von Gr ün z w e i g bezüglich einiger Salze und der Aethyläther beider Säuren gewonnenen Resultate finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt :

Buttersäure  
verschiede-  
nen Ur-  
sprungs.

(1) Vorläuf. Mittheil. Ann. Chem. Pharm. 150, 117; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 852; Chem. Centr. 1871, 289; Bull. soc. chim. [2] 10, 117; Chem. Soc. J. [2] 9, 359; ausführl. Abhandl. Ann. Chem. Pharm. 163, 193. — (2) Ann. Chem. Pharm. 57, 177. — (3) Ann. Chem. Pharm. 69, 369. — (4) Jahresber. f. 1849, 387. — (5) Jahresber. f. 1870, 656; vgl. diesen Ber. S. 572. — (6) Jahresber. f. 1867, 580.



Gelegentlich Ihrer Untersuchung über den normalen Butylalkohol machen Ad. Lieben und A. Rossi (1) Mittheilung über die *Reindarstellung der Buttersäure*. Man löst die zwischen 155 und 165° oder noch besser die zwischen 159 und 164° siedende Säure in Wasser, filtrirt von dem unlöslichen Oel (höhere Säuren) ab und verwandelt durch Sättigen mit Kalkmilch in das Kalksalz. Dieses scheidet sich dann beim Abdampfen wie Schaum an der Oberfläche ab und wird abgeschöpft; die letzten Mutterlaugen geben kein reines Product mehr (2). Der Siedepunkt einer aus dem so gereinigten Kalksalz abgeschiedenen Gährungsbuttersäure wurde in übereinstimmenden Beobachtungen, wobei einmal die ganze Thermometercolonne im Dampf war, ein andermal die Correction nach Kopp für den herausragenden Quecksilberfaden 3° betrug, bei 163.2° unter dem auf 0° reducirten Druck 748.7 mm gefunden.

Buttersäure,  
Reindar-  
stellung.

Ed. Linnemann (3) machte Mittheilung über (Gährungs-) *Buttersäure*. Die nach dem Verfahren von Bensch (4) beim Gähren von milchs. Calcium aus den Calciumsalzen abscheidbare flüchtige Rohsäure besteht ungefähr aus  $\frac{2}{3}$  Essigsäure und  $\frac{1}{3}$  höher siedender Säuren, worunter neben Buttersäure gröfsere Mengen von Capronsäure aber keine Propionsäure oder Valeriansäure vorhanden sind. Die Reindarstellung der Buttersäure geschah nach der von Linnemann (5) beschriebenen Methode der fractionirten Destillation. Der corrigirte und auf 760 mm Druck reducirte Siedepunkt der mit  $P_2O_5$  getrockneten Säure liegt bei 162.30°, nach einer anderen Bestimmung bei 162.35°. Für die Reindarstellung der Säure ist die

Buttersäure.

(1) Dieser Bericht S. 411. — (2) Lieben und Rossi überzeugten sich, daß rohe Gährungsbuttersäure ziemlich erhebliche Mengen von Propionsäure und Essigsäure enthält. — (3) In der S. 40 angeführten Abhandlung. — (4) Ann. Chem. Pharm. 11, 224. — (5) Vgl. diesen Bericht S. 40.

ionirte Destillation der einzigen bietet weder Aetherificirbarkeit, noch gelingt es durch frische Salzen oder durch partielle Fractionirung reine Buttersäure darzustellen. Sie ist optisch-inactiv, in Wasser nach alkalischer Saponification mit 1 Theil der concentrirten Essigsäure verdünnt, der Essigsäuregeruch nur schwach bemerkbar.  $d_{20}^{25} = 0.9580$ . Sie erstarrt zu butterglänzenden blätterigen Massen, die bei  $+10^{\circ}$  schmelzen anfangen und bei  $+15^{\circ}$  vollständig geschmolzen war. Sie zieht Wasser an und krystallisirt beim Erkalten heftig zu büschelförmig oder kohlenartartigen glänzenden Blättchen zusammen. Löst sich in 202 Th. kaltem, in kochendem Wasser. Bei Erhitzen zerfällt. Das *Calciumsalz* krystallisiert aus wässriger Lösung über Schwefelkohlenstoff in glänzend vereinigten, breiten, durchsichtigen Blättchen. Löst sich in 3.5 bis 3.6 Th. Wasser. Die wässrige Lösung erstarrt fast vollständig bei  $-10^{\circ}$  zu einem festen Massen, wenn erhitzt wird. Bei  $100^{\circ}$  geht sie in eine Flüssigkeit über. Formel  $(C_4H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$ . Krystallisirt wie das Calciumsalz. Schmelzpunkt von  $14^{\circ}$ . Bei  $100^{\circ}$  getrocknet. Barone (1) hat gefunden, dass die Formel  $(C_4H_7O_2)_2Ca$  richtig ist, gleichviel ob es in der Krystallform vorliegt oder nicht.

Nach A. Popoff (2) wird Isobuttersäure aus einem Gemisch von Kaliumdi-

1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 758.  
2) Ausg. Chem. Centr. 1871, 775; 1  
Soc. J. [2] 126.

Schwefelsäure kaum angegriffen (1). Erhitzt man aber überschüssige Isobuttersäure mit einer wässrigen Chromsäurelösung 18 bis 20 Stunden lang auf 140 bis 150°, so bildet sich Aceton, Kohlensäure und Wasser :



F. Toczynski (2) untersuchte einige *Berylliumtartrate*. Beim Verdunsten einer Lösung von 2 Mol. Weinstein und 1 Mol. hydratischer Beryllerde bilden sich zuerst Krystalle von Weinstein, dann eine Reihe sehr eigenthümlicher, an Hefezellen erinnernde Krystallformen, welche ein basisches Doppelsalz von der Formel  $\text{C}_8\text{H}_6\text{K}_2\text{Be}_2\text{O}_{12}$  sind. Diese Kügelchen spalten sich in Weinstein und zarte Nadeln, welche ein sehr basisches Salz zu sein scheinen. *Kaliumdiberylliumtartrat*  $\text{C}_8\text{H}_6\text{K}_2\text{Be}_4\text{O}_{12} + 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Kochen von Weinsteinlösung mit überschüssiger Beryllerde in hemimorph ausgebildeten Prismen. *Antimonmonoberylliumtartrat*, durch Kochen der berechneten Mengen von Antimonoxyd, -Beryllerde und Weinsäure erhalten, bildet eine glasige Masse. *Antimonsesquiberylliumtartrat*  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Sb}_2\text{Be}_3\text{O}_{18}$  entsteht beim Kochen des vorigen Salzes mit Beryllerdehydrat und stellt eine glasige Masse dar. Ein Lösung von Weinsäure, Borsäure und Beryllerde hinterläßt beim Verdunsten eine glasige Masse.

Beryllium-  
tartrate.

J. C. Sticht (3) hat die Menge des weins. Calciums in verschiedenen Sorten von *Rohweinstein* bestimmt.

Weinstein,  
Gehalt an  
weins.  
Calcium.

C. Sarnow (4) hat *Monochlorcrotonsäure*  $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClO}_2$  (5) aus Trichlorcrotonsäure, welche nach Krämer und

Monochlor-  
crotonsäure.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1870, 656 und diesen Bericht S. 569. — (2) Zeitschr. Chem. 1871, 277; Chem. Centr. 1871, 564. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 20, 447. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 781; im Auss. Chem. Centr. 1871, 691; Bull. soc. chim. [2] 18, 289; Chem. Soc. J. [2] 9, 1046. — (5) Jahresber. f. 1870, 664. In Ihrer Untersuchung über die Einwirkung von Chlor auf Aldehyd erwähnten schon Krämer und Pinner (Jahresber f. 1870, 602), daß durch Einwir-



inner (1) bereitet war, dargestellt. Trichlorcrotonsäure, welche einmal geschmolzen bleibt, langsam zu einer Mischung mit Wasser, so geht die Reaction, wenn die Flüssigkeit sich erwärmt und entwickelt wird. Setzt man aber die Trichlorcrotonsäure in grösserer Menge zu dem Wasser ins Sieden und entwickelt sich eine Substanz mit rufsender grünesäurem Geruch als der Lösung des gebildeten Zinksalzes. Monochlorcrotonsäure auf Zusatz von Salzsäure sofort in grosser Menge auszufallen aus heissem Wasser, in der Kälte ist als in kaltem, erhält man eine weisse Nadeln. Mit Wasserdämpfen in beträchtlicher Menge. Von Aether und Aether wird sie sehr leicht gelöst. Auf der Haut nach längerer Zeit heisse schmilzt bei  $94^{\circ}$ , siedet bei  $206^{\circ}$ , sublimirt im Wasserbade und bildet dann sehr glänzende Nadeln und Blättchen. Sie ist identisch mit der (2) durch Einwirkung von Phosphorlithiumchlorid auf Aethyldiacetsäure erhaltenen "Acrylsäure" identisch zu sein. Bei Einwirkung von Natrium in wässriger Lösung entsteht eine chlorfreie Säure, die bei  $94^{\circ}$  schmilzt und wohl mit der (1) identisch ist. — Bringt man die Säure mit Phosphorsuperchlorid in geeigneter Menge in eine Retorte und leitet die Dämpfe in ein Wasserbad, so geht dieselbe sehr

leicht von Zink und Salzsäure auf Trichlorcrotonsäure gebildet wird, und dass diese mit Leichtigkeit sublimirt. Jahresber. f. 1870, 603. — (2) Dieser Bericht

Anfangs entweicht Salzsäure mit großer Heftigkeit und dann destillirt das gebildete *Monochlorcrotonchlorid*  $C_4H_4ClO.Cl$  gemengt mit Phosphoroxychlorid über, von dem es nicht durch Fractioniren, aber durch wiederholtes Destilliren über trockenes monochlorcrotons. Kalium befreit werden kann. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die an der Luft reichlich Salzsäure ausstößt und einen scharfen, die Augen stark zu Thränen reizenden Geruch besitzt. Siedep.  $142^\circ$ . Die Dampfdichtebestimmung ergab die Zahl 69.14 (ber. 69.5). Das *Monochlorcrotonamid*  $C_4H_4ClO.NH_2$  scheidet sich beim Eingießen des Chlorids in wässriges Ammoniak in Form dünner, perlmutterglänzender Blättchen aus. Es ist in kaltem Wasser nicht sehr löslich, leichter in heißem, verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen, löst sich in Alkohol leicht, eben so in alkoholhaltigem Aether, und scheidet sich daraus als strahlig krystallinische Masse ab. In reinem Aether ist es weniger löslich. Es schmilzt bei  $107^\circ$  und siedet bei 230 bis  $240^\circ$ , ist jedoch bei  $100^\circ$  schon sehr flüchtig und verdampft selbst im Vacuum merklich.

A. Geuther (1) theilte eine Untersuchung mit über die bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Aethyldiacetsäure  $C_6H_{10}O_2$  (2) und nachheriges Behandeln mit Wasser entstehenden Producte. — Wird Phosphorsuperchlorid (330 g) nach und nach zu Aethyldiacetsäure (100 g) zugesetzt, so entwickeln sich Chlorwasserstoff und Aethylchlorid (aber kein Acetylchlorid) und man erhält, ohne daß dabei die Mischung sich erwärmt, eine braune Flüssigkeit, welche aus Phosphoroxychlorid und Chloriden mehrerer Säuren besteht (3). Wird das Product, das durch fractionirte Destillation sich nicht in seine Bestandtheile zerlegen läßt, in kalt gehaltenes Wasser allmählig eingegossen, so

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. 8, 560; J. pr. Chem.

[2] 8, 431; Zeitschr. Chem. 1871, 287; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 569; Chem. Soc. J. [2] 8, 812; Bull. soc. chim. [2] 18, 107. —

(2) Vgl. diesen Bericht S. 596. — (3) Jahresber. f. 1869, 545.

im Umschütteln leicht s  
tion geht mit den Wa  
erstarrendes Oel (A) üb  
igkeit, aus der sich beim  
endlich geht das Destilla  
unterbrochen wird. Im  
dann neben braunem H  
flüchtige von Frölic  
säure  $C_4H_5ClO_2$ , welche  
säure nennt. Die ande  
igkeit abscheidende Säur  
enylsäure isomer. Ge  
rylsäure. Das zuerst üb  
hlich aus den Aethyläth  
och ein nicht unverär  
verläuft demnach die  
chlorid auf Aethyldiace



quartenylsäure kann i  
Zersetzung gekocht wer  
sättigten Lösung des  
geht sie in die von Ge  
Säure  $C_4H_5O_2$  über, die  
lösung des entstandenen  
und Ausschütteln mit A  
ist eine farblose ölige  
Buttersäure erinnernde  
nicht fest wird und a  
en mischen löst. Siedep  
 $25^\circ = 1.018$ . Beim Sc  
e nur Essigsäure :



Monochlor-  
quartenyl-  
säure und  
Monochlor-  
tetracryl-  
säure.

Das *Natriumsalz* krystallisirt in nadelförmigen, in Wasser sehr leicht löslichen, in feuchter Luft zerfließlichen Krystallen. Das *Baryumsalz*  $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$  bildet kleine luftbeständige, sehr leicht in Wasser lösliche Krystalle. Das *Calciumsalz*  $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in concentrisch gruppirten, sehr leicht löslichen Nadeln oder Blättchen. Das *Bleisalz*  $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$ , erhalten durch Auflösen von kohlen. Blei in der warmen Säurelösung, bildet verfilzte, in der Flüssigkeit hell und durchsichtig, nach dem Trocknen weiß und atlasglänzend erscheinende Nadeln, welche bei  $68^\circ$  zu einer halb durchsichtigen Masse schmelzen, die auch nach dem Erkalten amorph bleibt. Das *Silbersalz*  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{Ag}$  ist ein käsiger, in Wasser fast unlöslicher, am Licht sich nur langsam schwärzender Niederschlag. Die Lösung eines quartenylsauren Salzes giebt mit Eisenchlorid eine braungelbe flockige, mit essigs. Kupfer eine hellblaue, in kleinen Mengen fast weiß erscheinende Fällung. Der *Quartenylsäureäthyläther*  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  ist eine farblose, eigenthümlich nicht unangenehm riechende, bei  $136^\circ$  (corrigirt) siedende Flüssigkeit, deren spec. Gew. bei  $19^\circ = 0.927$  ist. — Die *Monochlortetracrylsäure* bildet farblose, lange, stark lichtbrechende, nadel- oder säulenförmige, monokline Krystalle, welche bei  $94^\circ$  schmelzen. Sie siedet zwischen  $206$  und  $211^\circ$  unter theilweiser Zersetzung, indem unter bemerkbarer Salzsäurebildung eine niedriger schmelzende oder flüssige Säure gebildet wird. Das etwas schmierige Destillat schmilzt bei  $89^\circ$ . 1 Th. Säure löst sich in 35.2 Th. Wasser von  $19^\circ$ . Das *Natriumsalz*  $2\text{C}_4\text{H}_4\text{ClO}_2 \cdot \text{Na} + \text{H}_2\text{O}$  bildet glänzende dünne blätterige luftbeständige Krystalle, die in Wasser äußerst löslich sind. Das *Baryumsalz*  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{ClO}_2)_2\text{Ba}$  krystallisirt in dicken farblosen rhombischen Oktaëdern, die in Wasser leicht löslich sind, indem 1 Th. derselben zur Lösung nur 2.2 Th. Wasser von  $18^\circ$  bedarf. Das *Kupfersalz*  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{ClO}_2)_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$  scheidet

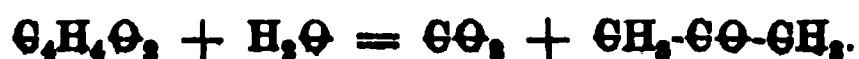
Monochlor-  
quartensyl-  
säure und  
Monochlor-  
tetracryl-  
säure.

sich beim V  
kleinen die  
ein fein kry  
*orylsäureäth*  
Digeriren d  
Alkohol, Au  
Er ist eine  
angenehmen  
säureäthers  
(corrigirt) u  
*Tetracrylsä*  
Monochlorer  
salzes mit J  
säure und A  
71.5°, Ersta  
Das Rohpro  
Schmelzpun  
Kalilauge an  
*säure*  $C_4H_6O_4$

Zu ihrer Da  
Einwirkung  
säure entste  
und Monochl  
mit einem  
Alkohol bis  
im Wasserba  
mit Schwefe

(1) Mit d  
mit Wasser un  
artig riechende  
mit einem Pro  
gemisches (A)  
Aethylchlorid  
letzte Art er

Monochlorquartenylsäure völlig übergegangen ist, und den Rückstand mit alkoholfreiem Aether auszieht. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird die Tetrolsäure rein erhalten. Sie krystallisirt aus der wässrigen Lösung in farblosen durchsichtigen rhombischen Tafeln, welche in Wasser sehr leicht löslich und in feuchter Luft zerfließlich sind. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Die über Schwefelsäure völlig getrocknete Säure schmilzt bei  $76.5^{\circ}$  und erstarrt bei  $70.5^{\circ}$ . Sie siedet unzersetzt bei  $203^{\circ}$  (corrigirt). Bei Behandlung der Säure mit einem grossen Ueberschuss von Kalilauge wird sie zersetzt und zwar, wie Geuther vermuthet, nach der Gleichung :



L. Carius(1) hat gefunden, dass die *Phenakonsäure* (2) identisch ist mit der Fumarsäure. Das durch Vermischen einer Lösung des neutralen Kaliumsalzes und der Säure dargestellte saure Salz  $C_4H_3KO_4$  krystallisirt in dicken monoklinen (?) Tafeln, verliert bei  $180^{\circ}$  nicht an Gewicht, zersetzt sich langsam bei stärkerem Erhitzen und ist in kaltem Wasser schwer löslich. Das daraus dargestellte neutrale Kaliumsalz bildet leicht lösliche säulenförmige Krystalle, deren Lösung alkalisch reagirt; bei  $100^{\circ}$  getrocknet besitzt es die Zusammensetzung  $C_4H_2K_2O_4$ . Das früher beschriebene zweifachsaure Salz  $C_6H_5KO_6$  ist demnach  $C_{12}H_{10}K_2O_{12} = 2(C_4H_3KO_4), C_4H_4O_4$ . Es ist in Wasser sehr schwer löslich (2.66 Th. in 100 Th. Wasser von  $19.5^{\circ}$ ), in Alkohol fast unlöslich und verändert beim Kochen damit seine Zusammensetzung nicht. Es verlor bei  $100^{\circ}$  nur 1 bis 3 Proc. Wasser und krystallisirt demnach wohl wasserfrei. Durch Vermischen der Lösung dieses Salzes mit der des neutralen lässt sich das Salz  $C_4H_3KO_4$  nicht

Phenakon-  
säure  
(Fumar-  
säure).

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 928. — (2) Jahresber. f. 1866, 564; f. 1869, 548.

stellen, indem die  
ändert auskrystallis

E. Erlenmeyer  
ntersuchung über d  
rungs (2) ausführlich



an für (3) mit weinge  
re farblose, optisch i  
hen Valeriansäure nic  
it, die stark sauer  
nissen Fleck hervor  
utralen Lösungen in  
ystallisirt, kann aus  
r allem Essigsäure e  
ättchen, welche d  
heinen, erhalten wer  
heissem leichter lös  
tsäuren enthält. E  
h an der Luft unve  
zes rotiren, auf  
t grosser Geschwind

(1) Ann. Chem. Pharm  
); Zeitschr. Chem. 1871

Zur Bereitung des Isob  
ylalkohol nach dem Ang  
butyljodid dargestellt. D

118° (uncorr.). Spec. G

20° = 1·6135 (bezogen

butylcyanür wurde durch

t 98 g Cyankalium, 98 g

bade erhalten. Die Tren

für läßt sich am besten

stere vorzugeweise mit

o wasserhelle ölige Flö

depunkt 126 bis 128° b

. 10° 0·8147; bei 20° =

emperatur).

bei kleinen Portionen und bei sehr langsamem Verdunsten aus der wässerigen Lösung in schmalen dünnen Prismen bei größeren Mengen und rascherem Verdunsten scheinen sich dagegen größere breitere Blättchen zu bilden. Die Krystalle gehören dem triklinen System an, enthalten kein Krystallwasser, bleiben an trockener Luft unverändert unrotiren, auf Wasser geworfen, mit großer Geschwindigkeit. Die wässerige Lösung derselben wird bei gewöhnlicher Temperatur allmählig, rascher beim Kochen zersetzt, indem Säure entweicht. — *Valeriansäure aus Baldrianwurzel*. Die rohe Säure enthielt Ameisensäure, Essigsäure und eine Säure vom Siedepunkt 180 bis 195°, aber keine Buttersäure. Das Drehungsvermögen (1) der Fraction 17 bis 173° betrug +5.0. Durch Umkrystallisiren des Baryumsalzes wurde jedoch eine Säure erhalten, welche optisch vollkommen inactiv war. Das *Silbersalz* stimmt in seiner äußeren Form und seinen übrigen Eigenschaften vollkommen mit dem Silbersalz der Isobutylameisensäure überein. Auch das *Baryumsalz* (2) krystallisirt eben so wie das der letzteren Säure, und zwar ohne Krystall

(1) Die in dieser Abhandlung bei den Polarisationsbestimmungen angegebenen Zahlen drücken das Rotationsvermögen einer 50 cm dicken Schicht in Graden oder Theilstrichen des Ventzke'schen Saccharimeter aus. — (2) Nach Angaben von Chancel (Compt. rend. 33, 906, welche Stalman (Jahresber. f. 1868, 521) bestätigte, soll das Baryumsalz der Valeriansäure aus der Baldrianwurzel 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Erlenmeyer und Hell konnten dieses Salz niemals erhalten. Als Sie ein Gemenge der Baryumsalze der activen und inactiven Valeriansäure krystallisiren ließen, beobachteten Sie mehrmals, daß nachdem ein Theil des Salzes der inactiven Säure auskrystallisirt war sich in der sthen Mutterlange sehr schöne, mehr als 1 cm lange triklinische Prismen bildeten, die sich in der Richtung der großen Axe in die dünnsten Blättchen spalten ließen. Es enthielt sowohl frisch zerriebenes als auch nach achtstündigem Stehen an trockener Luft 2.6 Proc. Wasser also nicht so viel als Chancel und Stalman gefunden haben. Die Krystalle lösen sich zu einem dicken nicht mehr filtrirbaren Syrup 100 Theile Lösung enthalten 66.5 Proc. trockenes Salz.



Valeriansäuren  
von verschiede-  
nen Ur-  
sprunge.

wasser. — *Valeriansäuren aus Amylalkohol*  
der beiden Amylalkohole geschah nach  
Pasteur (1), welche sich darauf gründet  
schwefels. Baryum von activem Amyl  
2 $\frac{1}{2}$ mal löslicher ist als das von inactiven  
stellung der Aetherschwefelsäure zeigte  
Kekulé (2) angegebene Verfahren als da  
Durch Umkrystallisiren der Baryumsalze  
1) schwer lösliche Krystalle (100 Th.  
lösten 9.5 Th.), 2) leicht lösliche Krystalle  
von 20° lösten 17 Th.; als die ganze  
löslichen Krystalle mit Wasser angerührt  
100 Th. Wasser bei 19.5° 30 Th. Bar.  
Mutterlange der leicht löslichen Krystalle.  
auf 100 Th. Wasser bei 20° 46.8 Th. Sa  
*säure aus inactivem Amylalkohol*. Der aus  
lichen Krystallen durch Versetzen ihrer  
dünnster Schwefelsäure und Kochen d  
Rückflusskühler erhaltene Amylalkohol  
Trocknen mit entwässertem Kupfervitriol  
von 129 bis 130.1° (corrigirt) bei 714.8  
Polarisationsvermögen war sehr schwach,  
wahrnehmbar. Spec. Gew. bei 0° = 0.8148;  
bei 21.5° = 0.8114 (bezogen auf  
selben Temperatur). Die aus diesem Al  
Kochen mit 5procentiger Chromsäurelö  
Valeriansäure zeigte Anfangs ein Polarisati  
+1.0 bis +1.5, wurde durch Umkrystallisir  
salzes und Wiederabscheiden vollständig in  
in ihren sonstigen Eigenschaften, sowie  
schaften ihres Silber- und Baryumsalzes  
der Säure aus Isobutylcyanür und aus  
überein. — *Valeriansäure aus optisch acti*

(1) Jahresber. f. 1855, 614. — (2) Jahresber.

Der aus dem leichter löslichen Baryumsalz abgeschiedene Amylalkohol zeigte keinen constanten Siedepunkt; der größte Theil destillirte zwar zwischen 125 und 127.5° bei 714 mm Barometerstand, allein zwischen 127.5 und 130° destillirte ebenfalls eine nicht geringe Menge. Der Alkohol aus der Mutterlauge des amyelschwefels. Baryums zeigte ein Polarisationsvermögen von  $-22$  bis  $23^\circ$ , der aus den leicht löslichen Krystallen lenkte  $-20$  bis  $21^\circ$  ab. Die daraus durch Oxydation mit 5procentiger Chromsäurelösung erhaltene Valeriansäure destillirte größtentheils zwischen 168 und 171°. Ihre Menge war zur vollständigen Reinigung zu gering; sie enthielt etwas Essigsäure. Das Polarisationsvermögen betrug  $+39$  bis  $40^\circ$ . Das *Silbersalz* krystallisirt aus saurer Lösung in Blättchen, aus neutraler in verfilzten federförmigen Krystallen. Das *Baryumsalz* bleibt beim Verdunsten als dicker Honig zurück, aus dem sich oft erst nach Monate langem Stehen kleine Krystalle abscheiden, deren Form unter dem Mikroskop keinen charakteristischen Unterschied von dem oben beschriebenen leicht krystallisirenden Baryumsalz zeigt. Die syrupförmige Mutterlauge benetzt äußerst schwer Papier, so daß die Krystalle weder durch Saugen, noch durch Pressen rein erhalten werden können. Die Mutterlauge trocknet zu einem Firnis ein. Die Lösung des Salzes dialysirt ungemein leicht durch Pergamentpapier und scheint noch rascher durchzugehen als die Baryumsalze der Säuren aus der Wurzel und aus inactivem Amylalkohol. In Alkohol ist es fast in jedem Verhältniß löslich, dagegen unlöslich in Aether. Bei Versuchen zur Isolirung der activen Valeriansäure aus einem Gemisch mit inactiver zeigte es sich, daß weder durch Umkrystallisiren der Baryumsalze noch durch fractionirte Destillation sich eine vollständige Trennung erreichen läßt. Es kann wohl nach diesen beiden Methoden eine kleine Menge inactiver Säure rein erhalten werden, nicht aber active. Auch partielle Oxydation eines Gemisches beider Alkohole führte nicht zum Ziel. Erlenmeyer und Hell

Valeriansäuren  
von verschie-  
denen Ur-  
sprungs.

Valeriansäuren  
von verschiede-  
nen Ur-  
sprunge.

fanden schliesslich in einem käuflich  
einem Gemenge von Valeriansäuren  
alkohol bestand (Rückstände von  
stellung), ein Material zur Gewinnung  
activer Valeriansäure. Auch der  
Amylalkohol besaß ein größeres D  
der nach der Pasteur'schen Metho-  
spec. Gew. desselben war bei 0° =  
0.8133 (bezogen auf Wasser von gleich  
durch Verseifen des Aethers gewon-  
nen hatte ein Polarisationsvermögen von  
punkt derselben lag unter 721 mm  
173.5° (Quecksilberfaden ganz im D  
*inactiven und activen Valeriansäuren*  
Beide Säuren werden von verdünnter  
kaum angegriffen; dagegen geht die  
vor sich mit einem Oxydationsgemisch  
Wasser und 1 Vol. concentrirte Schwefel-  
Kaliumdichromat besteht, als sich bei  
Säure zu lösen vermag. Bei der Oxy-  
dation der Säuren aus Amylalkohol und der Säure  
entstand nur Essigsäure, Kohlensäure  
die inactive Säure Isobutylameisensäure  
daß sie in letzter Linie nach der Gleichung



oxydirt würde; es mußten dann dabei  
Essigsäure gebildet werden. Bei Ausfüllung  
mit Säure aus inactivem Alkohol wurde  
gebildet, und Säure aus der Wurze  
CO<sub>2</sub>. Aus der bei der Oxydation der  
entstandenen Kohlensäuremenge ließe sich  
auf deren Constitution ziehen. — Wenn  
Valeriansäure mit einigen Tropfen concen-  
trirter Essigsäure eine Viertelstunde lang auf 25°C  
optisch inactiv, ohne ihre anderen Eig-

cm lange Flüssigkeitssäule zeigt sowohl zwischen  
nden eines Ruhmkorff'schen Elektromagneten  
, als auch in eine Magnetisirungsspirale einge-  
und einem kräftigen Strom von 6 Grove'schen  
n ausgesetzt, eine Ablenkung von 3 bis 4°, aber  
rehungsvermögen kann weder fixirt, noch erhöht

Valeriansäure  
von verschiede-  
nem Ur-  
sprunge.

Bei viertägigem Kochen der activen Säure mit  
er Schwefelsäure (1 Th.  $H_2SO_4$  auf 3 Th.  $H_2O$ )  
rt sich das Drehungsvermögen nicht. Eine deut-  
nn auch nur schwache Abnahme ist dagegen zu  
1, wenn die active Säure 80 Stunden lang am  
kühler gekocht wird (1). — *Valeriansäure aus*

Die kalt gesättigte Lösung des aus elastischem  
und verschiedenen Eiweißkörpern durch Kochen  
efelsäure dargestellten Leucins war ohne Wirkung  
isirtes Licht. Die daraus durch Erhitzen mit einem  
ngemisch von Kaliumdichromat oder Braunstein  
wefelsäure, oder durch Schmelzen mit Kalihydrat  
ne geringe Menge von Valeriansäure konnte nicht  
erhalten werden. Sie enthielt etwas Essigsäure;  
ettsäuren konnten darin nicht mit Bestimmtheit  
esen werden. Ihr Drehungsvermögen betrug  
Das Baryumsalz zeigte nur ein geringes Krystalli-  
rmögen, und konnte es nicht entschieden werden,  
in Gemisch zweier Baryumsalze war. Erlen-  
und Hell vermuthen, daß die Säure aus der  
sowie die durch Oxydation von Amylalkohol und

hwieriger als die Säure läßt sich der Amylalkohol inactiv  
Durch mehrstündiges Erhitzen desselben mit etwas festem  
auf 160° wird das Polarisationsvermögen nur etwa um die  
ingert. Beim Erhitzen mit etwas concentrirter Schwefelsäure  
e Temperatur entstanden zwei Flüssigkeitsschichten. Die  
estand zum großen Theil aus optisch inactivem, zwischen  
16° siedendem Amylæther, von Amylen und Polyamylen waren  
ringe Mengen gebildet.

rein aus verschiedenen Ei-  
 si Säuren in wechselnder  
 lichen die eine inactive L-  
 jene optisch active Säure  
 Löslichkeit und geringere  
 — In folgender Tabelle fin-  
 theils nicht erwähnten Eig-  
 Valeriansäuren zusammen-  
 a und Rossi (s. u.) bezüg-  
 haltenen Resultaten :

Valeriansäure  
von verschie-  
denen Ur-  
sprung.

| Normal-Valeriansäure.                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                     | Stärke aus                                                                             |                                                                                |                                                                                      |                                                                      | Leucin.                        |  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--|
| Isobutyrylsäure.                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                     | Baldrianwurzel.                                                                        |                                                                                | inaktivem Amylalkohol.                                                               |                                                                      | aktivem Amylalkohol.           |  |
| 49-185° corr.<br>bei 786 mm<br>Druck<br>0° = 0-9677<br>bei 20° = 0-9415                                                                                    | 173-6-174-1° corr.<br>unter 722-5 mm<br>Druck<br>bei 0° = 0-9471<br>bei 19-7° = 0-9307                                                                                              | 178-2-174-8° corr.<br>unter 718-8 mm<br>Druck<br>bei 0° = 0-9465<br>bei 18-8° = 0-9309 | 174-5° corr.<br>unter 721 mm<br>Druck<br>bei 0° = 0-9465<br>bei 20-9° = 0-9296 | 172-5-173-5° corr.<br>unter 721 mm<br>Druck<br>bei 0° = 0-9507<br>bei 19-5° = 0-9343 | 168-171° uncorr.<br>unter 720-8 mm<br>Druck<br>—<br>—                |                                |  |
|                                                                                                                                                            | 0                                                                                                                                                                                   | 0<br>bei 21°<br>0-185 Thl.                                                             | 0<br>bei 20°<br>0-186 Thl.                                                     | 0<br>bei 20-5°<br>0-185 Thl.                                                         | + 48-7°<br>bei 22°<br>0-195 Thl.                                     | + 17°<br>bei 21°<br>0-191 Thl. |  |
|                                                                                                                                                            | KrySTALLISIR-<br>barkeit<br>auf Wasser von der-<br>selben Temperatur<br>Polarisation *)<br>100 Theile Wasser lösen<br>Silberseife<br>KrySTALLISATIONSFÄHIG-<br>keit des Barytsalzes | bei 10°<br>16-906 Thl.                                                                 | ebenso                                                                         | ebenso                                                                               | nicht krySTALLISIR-<br>bar, weder aus<br>Wasser noch aus<br>Alkohol  | ebenso                         |  |
| 100 Theile wässrige Lö-<br>sung enthalten Barytsalz<br>100 Thl. weingeistige Lö-<br>sung enthalten Barytsalz<br>100 Theile absolut-<br>alkoholische Lösung | bei 22°<br>49 Thl.<br>bei 21°<br>14-8 Thl.<br>bei 19-5°<br>9-8 Thl.                                                                                                                 | bei 18°<br>46 Thl.<br>bei 19-5°<br>13-9 Thl.<br>bei 19-5°<br>2-7 Thl.                  | bei 18°<br>48-4 Thl.<br>bei 21°<br>14-4 Thl.<br>bei 19-5°<br>8-5 Thl.          | bei 18°<br>48-4 Thl.<br>bei 21°<br>14-4 Thl.<br>bei 19-5°<br>8-5 Thl.                | scheinbar in jedem<br>Verhältniß<br>scheinbar in jedem<br>Verhältniß |                                |  |
| B<br>säure entwickelte<br>Kohlensäure                                                                                                                      | 133-4 Proc.                                                                                                                                                                         | 130-4 Proc.                                                                            | 98-7 Proc.<br>102-8 Proc.<br>95-6 Proc.<br>98-4 Proc.                          |                                                                                      |                                                                      |                                |  |

\*) Vgl. die Anmerk. (1) Seite 581.

liehen und A. Rosi  
 re  $C_6H_{10}O_2$  dargestellt  
 r (2), -bromür oder -jod  
 und 85procentigem A.  
 110° erhitzten und die  
 lkoholische Flüssigkeit  
 hler mit Aetzkali bis  
 ntwicklung kochten.  
 s wurde der Rückstand  
 elsäure annähernd neu  
 kalium niederfiel. Die  
 ckne verdampft und w  
 odurch sich die Valeria  
 lie mit Wasser etwas  
 urde. Die normale Val  
 sich mehr dem der rei  
 n Valeriansäure nähert  
 sie nicht fest, sonde  
 re vermag bei 16° etwa  
 mlösen und löst sich sel  
 Gew. ist bei 0° = 0.94  
 0.9284 und bei 99.3° =  
 Temperaturen). Der cor  
 reducirtten Barometerst  
 on betrug 3.8°. Eine  
 nderen Bereitung hatte  
 meterstand 736.8 mm  
 Die Salze der normalen  
 Kupfersalz durch Sättig  
 Carbonaten erhalten.  
 asische Salze über. V

Chem. Pharm. 1869, 56;  
 tal. 1871, 289; im Ausg.  
 1871, 467; Chem. Soc. J.

wenig benetzt. Das *Natriumsalz* ist in Wasser außerordentlich leicht löslich und konnte nicht in Krystallen erhalten werden. Die in der Wärme gesättigte Lösung wird beim Erkalten dick und gelatinartig. Das *Baryumsalz*  $(C_5H_9O_2)_2Ba$  ist in der Hitze löslicher als in der Kälte, so daß die heiß gesättigte Lösung beim Abkühlen einen aus kleinen Blättchen bestehenden dicken Krystallbrei liefert. Das lufttrockene Salz ist wasserfrei. 100 Th. einer bei 10° gesättigten wässerigen Lösung enthalten 16.906 Th. valerians. Baryum. Das durch Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in kleinen fettglänzenden Blättchen auskrystallisirende *Calciumsalz*  $(C_5H_9O_2)_2Ca + H_2O$  verliert sein Krystallwasser schon bei 100°. Die kalt gesättigte Lösung scheidet beim Erhitzen reichlich glänzende Krystallblättchen ab, die sich beim Erkalten zum großen Theil, wenn auch nicht vollständig, auflösen. Andererseits giebt eine heiß gesättigte Lösung beim Abkühlen einen reichlichen krystallinischen Niederschlag, der sich jedoch, wenn die Temperatur auf die gewöhnliche herabsinkt, zum großen Theil wieder auflöst. Es scheint das valerians. Calcium bei 70° ein Löslichkeitsminimum zu haben, und es bildet sich beim Erhitzen durch theilweise Zersetzung des neutralen Salzes wahrscheinlich etwas eines schwer löslichen basischen Salzes, das auch in Berührung mit der in Freiheit gesetzten Säure nicht mehr in neutrales zurückverwandelt wird. 100 Th. einer bei ca. 20° gesättigten wässerigen Lösung enthalten 8.0809 Th. wasserfreies valerians. Calcium. Das *Mangansalz*  $(C_5H_9O_2)_2Mn + H_2O$  scheidet sich beim Verdunsten seiner schwach rosenroth gefärbten Lösung in kleinen Krystallen aus, die ihr Krystallwasser bei 100 bis 120° verlieren. Es ist in der Kälte viel löslicher als in der Wärme, daher eine nicht einmal gesättigte Lösung beim Erhitzen einen Mangansalzniederschlag abscheidet, der sich, wenn das Erhitzen nur sehr kurz gedauert hat, beim Abkühlen wieder auflöst, bei längerer Dauer des Erhitzens nur theilweise wieder in



geht (wohl indem sich basisches Salz beim Erwärmen tritt namentlich sehr rasch ein; das abgeschiedene wird in diesem Falle rasch braun, in Oxid verwandelt. Das Kupfererz in Wasser schwer löslicher Natrium einer Lösung von valeriansäure. Kupfer. Durch Verdunsten über Schwefelsäure erhält man kleine, die sich unter dem Mikroskop zusammengewachsenen prismatischen, wasserfreies neutrales valeriansäure. Kupfer. In der Hitze schwerer löslich als Lösungen trüben sich beim Erwärmen etwas basisches Salz entstehen nicht mehr auflöst. Beim Abkühlen erhält man einen Rückstand, der aus blauem basischem Salz besteht. In verdünnten Lösungen, oder Lösungen von basischem Salz schied sich Oxid aus, während Valeriansäure weggeht. Es scheint sogar, daß bei hoher Temperatur das neutrale Salz auflösen theilweise zersetzt wird.  $\frac{1}{2}$  Zn krystallisirt beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur in der durchsichtiger Blättchen, die sich in Schwefelsäure getrocknet ist es in Lösung dieses Salzes trübt sich beim Niederschlag verschwindet größtentheils. 100 Th. der bei 24 bis 25° gewogen 254 Th. valeriansäure. Zink. — Liefern ferner mit, daß eine kalt gesättigte Lösung des gewöhnlichen Valeriansäures einen Niederschlag giebt, und die von Gährungsamylalkohol dar-

säure ein syrupartiges *Baryumsalz* lieferte, das auch bei sehr langem Stehen nicht krystallisirte. Dieselbe Säure gab ein Calciumsalz, dessen Lösung beim Verdunsten im Vacuum sich mit einer durchsichtigen colloidalen Haut bedeckte, aber an die Luft gebracht alsbald zu einer Krystallmasse erstarrte. Der Amylalkohol, der zur Darstellung der Säure gedient hatte, zeigte nur eine sehr schwach drehende Wirkung auf polarisirtes Licht, und es scheint demnach, daß schon die Gegenwart einer geringen Menge activer Säure genügt, um die Krystallisation des Baryumsalzes der inactiven Säure (1) zu verhindern.

Die durch Verdunstung einer Lösung von gewöhnlichem *valerians. Calcium* bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Krystalle enthalten, nach Barone (2), 3 Mol. Krystallwasser.

Valerians.  
Calcium.

J. Gottlieb (3) theilte eine Untersuchung über die *Monochlorcitramalsäure*  $C_6H_7ClO_8$  mit. Diese Säure entsteht 1) beim Eintragen von chlors. Kalium in eine auf nahezu  $100^\circ$  erwärmte Lösung von Citraconsäure in ziemlich concentrirter Salzsäure, 2) bei mäßigem anhaltendem Erwärmen von Citraconsäure mit Königswasser, 3) beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Citraconsäure bis die Flüssigkeit durch Chlor deutlich gefärbt erscheint, 4) durch Einleiten von Chlor in eine verdünnte Lösung von citracons. Natrium bis die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt (beste Methode). Wird das nach der ersten Methode erhaltene Product verdampft, so läßt sich durch Aether aus dem Rückstand, der aus einem Gemenge von Chlorkalium mit einem zähflüssigen Syrup besteht, die Säure ausziehen. Auch beim Abdampfen des nach 3) entstandenen Productes wird eine unkrystallinische Masse erhalten.

Monochlor-  
citramal-  
säure.

(1) Vgl. Erlenmeyer: Jahresber. f. 1870, 668. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 758. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 64, 225; Ann. Chem. Pharm. 166, 101; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 341; Chem. Centr. 1871, 661.

man aber die wässerige verdünnte Lösung der rohen mit essigs. Baryum oder essigs. Blei, zersetzt den alten Wasser ausgewaschenen Niederschlag mit überseiger Salzsäure und extrahirt die im Wasserbade zur Ruhe gebrachte Masse mit Aether, oder zersetzt besser das mit 95procentigem Weingeist übergossene Baryum durch Einleiten von Chlorwasserstoff und filtrirt, so ist man beim Verjagen des Aethers resp. Alkohols ein krystallinischer Rückstand, der kleine Mengen einer zähflüssigen Substanz enthält, die durch ein- oder mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser vollständig befreit werden kann. Die reine Lösung der Monochlor-nalsäure scheidet nach dem Abdampfen bis zur beginnenden Syrupsconsistenz farblose glänzende Krystalle ab, die einen schwachen obstartigen Geruch besitzen und in der Luft ihren Glanz verlieren, ohne jedoch im Gefäße zu zerfließen. Nach Messungen von J. Rumpf sind sie dem rhombischen System an. Comb.:  $\bar{P}\infty.P\infty$ , seltener  $\infty P\infty$ . Annähernd betragen die Neigungswinkel  $109^\circ$  und  $71^\circ$ ; die oberste Kante von  $\bar{P}\infty$  ca.  $99^\circ$  und jene von  $\bar{P}\infty$   $91^\circ$ . Die Säure verflüchtigt sich in der Luft, jedoch nur höchst langsam und träge. Krystalle sind eigenthümlich zähe und lassen sich kaum in einem Pulver zerreiben. Sie enthalten kein Krystallwasser und schmelzen schon bei  $100^\circ$  zu einer Flüssigkeit, die beim Erkalten unkrystallinisch erstarrt. Gottlieb meinte sich, daß diese Säure identisch ist mit der von Berzelius (1) durch gleichzeitige Einwirkung von Chlor und Silberoxyd auf citracons. Baryum erhaltenen. Das Silber-salz  $C_6H_5ClO_5 \cdot Ag_2$ , dargestellt durch Versetzen einer concentrirten Säurelösung mit essigs. Silber, bildet kleine weisse dendritische Krystalle, welche gegen Licht empfindlich sind, sich aber schon in mäßiger Wärme

unter Bildung von Chlorsilber zersetzen. Das frisch reitete lufttrockene *Baryumsalz*  $C_6H_5ClO_6 \cdot Ba$  en 4 Mol.  $H_2O$ , von welchen es 2 bei längerem Aufbewa an der Luft, oder schneller bei 30 bis 40° verliert. *Bleisalz* wird in amorphem Zustande erhalten, wenn bei seiner Darstellung concentrirte Lösungen anwe scheidet sich dagegen aus verdünnten Lösungen in losen feinen nadelförmigen zuweilen auch schupp Krystallen ab, die frisch bereitet und lufttrocken 4  $H_2O$  enthalten, von denen 2 bei längerem Liegen au Luft oder bei 30 bis 40° entweichen. Es zersetzt allmählig schon bei gewöhnlicher Temperatur. Gott bestätigt die Angabe von Carius, daß die Chlorcitr säure bei Behandlung mit Zink und Salzsäure in Citra säure übergeht und daß die Chlorcitramalsäure beim E miren in Wasser und Monochlocitraconsäure zerfällt, d aber, daß das von Carius für die Zersetzung der tralen monochlorcitramals. Salze beim Erwärmen mit W gegebene Schema:  $C_6H_5ClO_6 \cdot K + H_2O = KC C_6H_7O_6 \cdot K$  entschieden unrichtig ist. Wird nämlich Lösung von monochlorcitramals. Baryum oder Blei wärmt, so beginnt schon unter 100° eine reichliche Ko säureentwicklung.

H. Kolbe (1) findet die von Carius (2) beobac Bildung der *Chlorcitramalsäure* durch Addition der standtheile der unterchlorigen Säure zu Citracons durchaus analog der von Kekulé (3) entdeckten dir Addition von Brom zu der nämlichen Säure. Er betra die Chlorcitramalsäure als Abkömmling der Brenzwein

und giebt für sie die Formel  $C_6 \begin{matrix} H \\ H \\ Cl \end{matrix} \begin{matrix} H \\ O \\ \end{matrix} \begin{matrix} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} \begin{matrix} O \\ O \\ O \end{matrix} \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}$  (Citra-oxy-c breznweinsäure). Die *Citramalsäure* wäre als Oxyb

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 322. — (2) Jahresber. f. 1868, 84  
(3) Jahresber. f. 1862, 515.

stereoisomere weinsäure  $C_3\left\{\begin{smallmatrix} H \\ HO \end{smallmatrix}\right\} \begin{smallmatrix} COOH \\ COOH \end{smallmatrix}$  zu betrachte

davor, *Citraconsäure* mit flüssiger U erhitzten, da bei einem Versuche zu Dinitrobrenzweinsäure, wobei 10 g Citr kleinen Ueberschuß von Untersalpeter geschmolzenen Rohr erhitzt wurden, so furchtbare Explosion erfolgte.

stereoisomere G. Aarland und E. Carstanj daß bei der Elektrolyse einer gesättigten *itacons.* Kalium mittelst eines aus 2 Elementen erzeugten Stromes sich am *saure* und Allylen entwickelt.

stereoisomere J. Stenhouse (2) erhielt durch Digeriren von Fucusol (3) mit frisch *und* Wasser bei 100° das Silbersalz einer *schleimsäure* isomeren Säure  $C_6H_4O_8$ , *schleimsäure* nennt. Man erhält sie durch Ausfällen des Silbers mittelst *dunsten* der Lösung bei 100° als eine *stallinische* Masse, aus der Petroleum lassen der färbenden Materie die Säure man durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisieren dem Wasser reinigt. Sie krystallisiert in rhombischen Tafeln und während die aus Furfurol dargestellt in glatten Nadeln krystallisirt und *β-pyroschleims.* Silber  $C_6H_4AgO_8$  ist in mäßig löslich und scheidet sich beim *in* langen flachen Nadeln aus.

stereoisomere A. Burgemeister (4) fand in *Buttersäure* etwa 33 Proc. Capronsäure

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 376; im Ausg. Cl  
(2) Chem. News 24, 208. — (3) Jahresber. f. Pharm. [2] 146, 199.

A. Franchimont und Th. Zincke (1) erhielt durch Oxydation von Hexylalkohol aus Heracleumöl Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure eine *Capronsäure*, welche mit der von Lieben und Rossi dargestellten normalen Capronsäure identisch zu sein scheint; als Nebenproduct wurde dabei ihr Hexyläther (vgl. S. 421) gewonnen. Die Capronsäure  $C_6H_{11}O_2$  ist eine ölige farblose Flüssigkeit von schwachem unangenehmem Geruch; bei  $-6^\circ$  wird noch nicht fest. Sie siedet unter 761.17 mm Druck bei 2 bis  $205^\circ$  (Corr. =  $5.9^\circ$ ). — Der *Capronsäureäthyläther*  $C_2H_5O.C_6H_{11}O$  wurde durch Mischen der Säure mit gleichem Volum von absolutem Alkohol, Versetzen  $\frac{1}{2}$  Volum concentrirter Schwefelsäure und Erwärmen dem Wasserbade als farblose angenehm obstartig riechende Flüssigkeit erhalten. Der corrigirte Siedepunkt lag  $164.9$  bis  $165.9^\circ$  (Corr. =  $3.8^\circ$ ); war das Thermometer ganz im Dampf, so lag der Siedepunkt bei  $166.5$  bis  $167.5^\circ$ . Spec. Gew. bei  $17.5^\circ$  =  $0.8765$ . Das *Barytsalz*  $Ba(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$  krystallisirt beim Verdampfen der wässrigen Lösung in glänzenden Schuppen, beim Verdunsten derselben über Schwefelsäure in ziemlich dicken, glänzenden Blättchen oder Tafeln, die beim Aufbewahren matt werden. Es ist in Wasser ziemlich löslich, schwieriger in Alkohol. Das Wasser entweicht bei  $150$  bis  $160^\circ$ . Das *Kalksalz* schwerer löslich und wurde nur in undeutlichen Blättchen oder Krusten erhalten. Das *Silbersalz*  $C_6H_{11}AgO_2$  ist auch in heißem Wasser schwer löslicher weißer Niederschlag; aus der heißen Lösung scheidet es sich in Flocken aus. — Der Siedepunkt der Capronsäure aus Gährungsalkohol liegt unter normalem Barometerstand zwischen  $199$  und  $200^\circ$  (Thermometer ganz im Dampf).

A. Freund (2) beschreibt die bei der Gährung

(1) In der S. 420 angeführten Abhandlung. — (2) In der S. 421 angeführten Abhandlung.

entstehende *Capronsäure* unangenehm riechende Flüssigkeit zwischen 200 und 206°) siedet. Sie erstarrt zu einer weissen krystallinischen Masse, wenn geschmolzen. — Beim Eingiessen von Essigs. Zink entsteht sofort (1) von *caprons. Zink* ( $C_6H_{11}O_2$ ), eine Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen und beim Erkalten darinnen reinem kochendem Wasser unlöslich, leicht hingegen in Aether und es wasserfrei in perlmutterfarbenen Nadeln krystallisirt. Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung mit *Caprons. Kupfer* ( $C_6H_{11}O_2$ ) wird von Capronsäure zu einer braunen, blaugrüne untersinkende Flüssigkeit. Nach einer Zeit krystallinisch erstarrt, wird es unlöslich. Aus Alkohol, aus Aether, sirt es wasserfrei beim Erhitzen. Man kann kleinen Rhomboëden in Aether (2) empfiehlt bei der Darstellung der Säure (Acetonekohlen- säure) einen Ueberschuss von Essigsäure, die Lösung des Natriums vollständig zu vollendet. Aus 2 k wurden 165 g Säure erhalten. (3) (4) fand, dass bei Bel

Verhalten zeigt weder Valeur noch die Fähigkeit zur Erkennung der Caproni'schen Töne. — (2) In der S. 5 f. 1865, 302 u. 304; vgl. J. d. Ges. Ber. 1871, 627; Zeitschr. 1871, 305.

säure mit Phosphorsuperchlorid die Ausbeute an *Chlor-muconsäure* nicht unbeträchtlich erhöht wird, wenn man von vornherein etwas Phosphoroxychlorid hinzusetzt. — Beim Schütteln von Muconsäure mit wässerigem Brom nimmt sie außerordentlich leicht zwei Atome des letzteren auf und liefert die Säure  $C_6H_8Br_2O_4$ , welche mit der Dibromadipinsäure von Gal und Gay-Lussac (1) isomer ist. Sie schmilzt unter Zersetzung erst bei  $205^\circ$ , ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heißem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten in opaken Krystallen ohne genau bestimmbare Formen ausschießt. Wird sie mit Wasser zwei Stunden lang auf  $150^\circ$  erhitzt, so entsteht unter Austritt von Bromwasserstoff eine neue noch bromhaltige Säure, welche in langen feinen bei  $280^\circ$  noch nicht schmelzenden Nadeln krystallisirt. Bei sehr langem Erhitzen mit Wasser tritt alles Brom aus und man erhält eine außerordentlich leicht lösliche Säure, möglicherweise eine Adipinsäure.

Chlor- und  
Brommucon-  
säure.

M. Mercadante (2) erhielt durch zwölfstündiges Kochen von Citronensäure mit dem dreifachen Gewicht von Bromwasserstoffsäure (Siedep.  $126^\circ$ ) *Aconitsäure*  $C_6H_8O_6$  (3). Der *Aconitsäureäther*  $C_6H_8(C_2H_5)_3O_6$  wurde durch Behandlung einer alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff und Abscheiden mit Wasser als eine bei  $275^\circ$  siedende, eigenthümlich aromatisch riechende, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit erhalten. Nach Crasso (4) dargestellter Aconitsäureäther begann erst über  $250^\circ$  zu siedend, während Grasso diesem Aether den Siedepunkt  $236^\circ$  beilegte, und ging zum größten Theil zwischen  $270$  und  $275^\circ$  über. Dieser letzte Theil erwies sich als identisch mit dem nach obigem Verfahren dargestellten Aether.

Citronensäure  
gegen HBr  
und HJ.

(1) Jahresber. f. 1870, 678. — (2) Gazz. chim. ital. 1871, 248; J. pr. Chem. [2] 3, 356; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 468; Bull. soc. chim. [2] 13, 304; Chem. Soc. J. [2] 9, 1047. — (3) Vgl. Des-saignes, Jahresber. f. 1856, 468. — (4) Ann. Chem. Pharm. 34, 56.



e Untersuchung über die K  
fsäure auf Citronensäure I  
sultaten.

H. Hlasiwetz (1) ist  
ttig (2) in Seiner Abhand  
r sogenannten Kohlehydrat  
ctonsäure (3) aufgestellten  
n Eigenschaften dieser Säure  
kläre diese Säuren für einb  
sich seien, wie aus folgen  
ägt man in eine nicht zu  
e einbasischen glucons. Calc  
das Kalkhydrat beim Ums  
rwindet, filtrirt rasch, soba  
tritt, und erhitzt das klare I  
t, und wenn der Siedepunkt  
e *zweibasische Calciumsalz*  
cknet) als weißer undeutlic  
s, den man schnell filtriren,  
otzdem vermeidet man schw  
erschüssigen Kalk enthält. f  
hitzen seiner Lösung aus, so  
strocknen, so erhält man  
asse, die zerrieben selbst in  
renweise löst. Hatte man b  
fangs etwas zu viel Kalkhy  
r größte Theil des Salzes so  
hitzen des Filtrates nur no  
hält. Salmiaklösung löst das  
e Lösung des einbasischen g  
asser und erhitzt zum Sieder

(1) Ann. Chem. Pharm. 159, 258  
ll. soc. chim. (2) 18, 216; Chem  
rift zur Feier des Geburtstages Br.  
bingen, L. F. Fues, 1871. — (3)

*basische Baryumsalz*  $C_6H_{10}O_7 \cdot Ba$  (bei  $120^\circ$  getrocknet) in weissen Flocken aus. Das *monobasische lactons. Calcium*  $C_6H_8O_6 \cdot Ca$  und *lactons. Baryum*  $C_6H_8O_6 \cdot Ba$  entstehen in derselben Weise wie die betreffenden glucons. Salze. — R. Fittig (1) antwortet hierauf, dass die Salicylsäure, die Paraoxybenzoesäure u. s. w. genau dasselbe Verhalten zeigen, dass auch das Glycerin, der Mannit, der Traubenzucker, der Rohrzucker u. s. w. mit Kalk und überhaupt mit freien Basen unbeständige salzartige Verbindungen liefern, die durch Kohlensäure zersetzt werden, und da die von Hlasiwetz angeführten Versuche demnach kein Beweis dafür seien, dass die Gluconsäure und Lactonsäure zweibasisch sind. Beide Säuren tauschen beim Zusammenbringen mit kohlens. Salzen nur 1 Wasserstoffatom gegen Metall aus, sie enthalten demnach nur eine mit oxydirtem Kohlenstoff verbundene Hydroxylgruppe und sind daher als einbasische Säuren zu bezeichnen.

F. Grimm (2) hat Caprinsäure dargestellt aus ungarischem Weinfuselöl (3), das grösstentheils aus dem Amyläther dieser Säure besteht. Die durch fractionirte Destillation im Kohlensäurestrom gereinigte *Caprinsäure*  $C_{10}H_{20}O_2$  schmilzt bei  $30^\circ$ , erstarrt bei  $29.5^\circ$  und destillirt zwischen  $268$  und  $270^\circ$  unter partieller Zersetzung. — D.

(1) Ann. Chem. Pharm. 1869, 111; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 788; Bull. soc. chim. [2] 18, 120. — (2) Ann. Chem. Pharm. 1865, 264; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 493; Zeitschr. Chem. 1871, 22; Bull. soc. chim. [3] 15, 226; Chem. Soc. J. [2] 9, 359.

(3) Zur Verarbeitung des Weinfuselöles wurde es zunächst von dem unter  $140^\circ$  siedenden Antheil befreit, darauf mit starker Natronlauge verseift, die Unterlauge mit Schwefelsäure zersetzt, die Lösung der ölig sich abscheidenden Säuren in verdünntem Ammoniak mit Chlorbaryum gefällt und aus den Baryumsalzen die Säuren abgeschieden. Ausser Caprinsäure war nur wenig Caprylsäure, vielleicht auch eine geringe Menge von Oenanthylsäure vorhanden; Pelargonade konnte nicht nachgewiesen werden. Bei fractionirter Destillation des aus dem Weinfuselöl abgeschiedenen Alkohole erhielten Hakenke und Kurts Aethylalkohol und hauptsächlich Amylalkohol. Propyl- und Butylalkohol konnten nicht aufgefunden werden.

*Caprylmethyläther*  $C_{10}H_{19}O_2 \cdot CH_3$ , dargestellt durch Zersetzen von Chlorwasserstoff in eine Auflösung der Säure in Methylalkohol, Fällen mit Wasser u. s. w., ist eine nach Früchten riechende, bei 223 bis 224° siedende Flüssigkeit, die leichter als Wasser und darin unlöslich ist, aber leicht in Alkohol und Aether löst. — Der *Caprylmethyläther*  $C_{10}H_{19}O_2 \cdot C_6H_{11}$  auf analoge Weise wie der *Caprylmethyläther* dargestellt, siedet unter partieller Zersetzung von 275 bis 290°. Er ist eine farblose Flüssigkeit mit schwachem Geruch, leichter als Wasser und darin leicht löslich in Alkohol und Aether. — Das *Caprylmethylchlorid*  $C_{10}H_{19}O \cdot Cl$  erhält man am besten durch Zersetzen von 5 Th. bis zum beginnenden Schmelzen erster Capronsäure mit 6 Th. Phosphorsuperchlorid. Zersetzt sich beträchtlich beim Destilliren und siedet bei 100°. Das mit Wasser geschüttelte Chlorid ist eine ölige, aromatische, nicht stechend riechende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser und setzt sich damit sehr bald unter starker Wärmeentbindung in Caprinsäure und Salz um. Alkohol wirkt ebenfalls heftig darauf ein. — Versuche, *Caprinsäureanhydrid* darzustellen, blieben ohne bestimmtes Resultat.

---

h. Zincke (1) hat das *Dibenzoyl*  $C_6H_5-CO-CO-C_6H_5$ , welches nach Brigel (2) bei Einwirkung von Natrium auf Benzoylchlorid bilden soll, ebenso wenig nach dieser Methode erhalten können als Jena (3). Auch die Versuche zur Darstellung desselben waren erfolglos. Erhitzen von Benzoylchlorid mit Silber oder Kupfer

Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 842; Chem. Centr. 1871, 796. —  
 Ber. f. 1865, 328. — (3) Jahresber. f. 1870, 686.

wird dieses kaum angegriffen. Zinkstaub dagegen wirkt schon in der Kälte energisch ein, aber die Zersetzung ist eine tief eingreifende, und konnten bestimmte Verbindungen nicht erhalten werden. Dibenzyl wird von Chromsäuregemisch erst nach längerem Kochen unter Bildung einer geringen Menge von Benzoësäure angegriffen. Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. wirkt auf Dibenzyl schon nitirend ein, verdünnte ist fast ohne Wirkung.

Nach A. Weddige (1) entsteht bei Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat auf Benzoylchlorid nicht, wie man erwarten sollte, als Hauptproduct Thiobenzoësäure, sondern ein gegen kalte Alkalien indifferenter Körper, welcher aus Alkohol in blafsrothen Nadeln krystallisirt. Er hat dieselbe Zusammensetzung wie das von Liebig und Wöhler aus Schwefelblei und Benzoylchlorid dargestellte *Schwefelbenzoyl*, womit auch sein chemisches Verhalten im Einklange steht.

Benzoylchlorid gegen Kaliumsulfhydrat.

Geuther (2) hat früher nachgewiesen, dafs bei Einwirkung von Natriumäthylat auf Benzoësäureäthyläther als Hauptproducte der Reaction benzoës. Natrium und Aethyläther entstehen und hat nun Schiele (3) veranlafst, die dabei auftretenden Nebenproducte zu untersuchen. Schiele fand, dafs dabei Ameisensäure, ein bei circa 217° siedendes, der Formel  $C_{26}H_{36}O_3$  (oder vielleicht  $C_{26}H_{34}O_3$ ) entsprechendes Oel und eine über 360° siedende zähe Masse entsteht. Die Analyse der letzteren Verbindung führte zu der Formel  $C_{37}H_{36}O$ .

Benzoësäureäther gegen Natriumäthylat.

Ed. Angerstein (4) hat nachgewiesen, dafs die nach Peligot (5) durch Einwirkung von Bromdampf auf vollständig trockenes benzoës. Silber dargestellte *Monobrom-*

Benzoësäurederivate.

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 59; im Ausz. Chem. Soc. J. [2] 9, 900; Bull. soc. chim. [2] 18, 829. — (2) Jahresber. f. 1868, 513. — (3) J. pr. Chem. [2] 4, 445; Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. 7, 126. — (4) Ann. Chem. Pharm. 159, 1; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 555. — (5) Ann. Chem. Pharm. 28, 246.

soessäure identisch ist mit  
 soessäure dargestellten  
 Gerstein hat ferner ge-  
 romnitrobenzoessäure (S  
 Salzsäure nur eine Am-  
 re, entsteht. — Behufs D  
 scheidet es sich von der I  
 dem Falle die Menge der  
 reproduct auftretenden  
 als bei Anwendung von  
 soessäure werden mit 13  
 erhöhen, die zur Hälfte  
 ge auf 200 bis 230° erh  
 ganz verschwunden ist.  
 seit getrennte rohe D  
 geres Kochen mit kohler  
 rgeführt. Zur Gewinn  
 serigen Flüssigkeit gelö  
 igt man mit Natronlaug  
 bromanils. Natrium G  
 t, fällt durch Salzsäure  
 wandelt diese ebenfalls i  
 vierig aus dem so erha  
 io- und tribrombenzoës.  
 soës. Baryum zu isoliren  
 sich zuerst das tribroml  
 stallisationen sind ziemlic  
 können durch Umkry  
 den. Die hieraus mit S  
 soessäure bildet kleine  
 nelzen und unzersetzt  
 ser wenig löslich, leicht  
 bei langsamem Verdun  
 spirten Nadeln krystallisi  
 t flüchtig. Das *Baryum*  
 et feine durchsichtige ku

sten Verunreinigung undurchsichtig und gekrümmert erscheinen. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Das *Natriumsalz* ist leicht löslich und krystallisiert schlecht. Das *Calciumsalz* krystallisiert in glänzenden Blättchen. Das hellgrüne *Kupfersalz* wird aus einer Lösung von dibrombenzoës. Ammonium mit essigs. Kupfer gefällt. Das *Silbersalz* ist ein weißer Niederschlag. Bei Versuchen, durch Einwirkung von Bromdämpfen auf brombenzoës. Silber Dibrombenzoësäure darzustellen, fand durchaus keine weitere Bromsubstitution statt und entstand dabei neben Bromsilber in sehr geringer Menge ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, die Augen stark angreifendes Öl. *Dibromnitrobenzoësäure*  $C_6H_2Br_2(NO_2)(COOH)$  erhält man durch Eintragen von Dibrombenzoësäure in möglichst concentrirte erwärmte Salpetersäure und Verdampfen der überschüssigen Säure. Der Rückstand wird in das Natriumsalz verwandelt, dieses aus Wasser umkrystallisiert, wobei die ersten Krystallisationen und die letzten Mutterlaugen entfernt werden, und aus dem reinen Salz die Säure mit Salzsäure gefällt. Sie ist ziemlich schwer in Wasser löslich und krystallisiert daraus in weißen Nadeln, die nicht unzersetzt flüchtig sind und bei starkem Erhitzen verpuffen. Schmelzp.  $162^\circ$ . Das *Natriumsalz* krystallisiert mit 3 Mol.  $H_2O$ . Bei raschem Erkalten concentrirter Lösungen bilden sich große glänzende Blättchen, während es sich aus verdünnteren meist in langen feinen Nadeln ausscheidet. Es ist für ein Alkalisalz einer aromatischen Säure in Wasser schwer löslich. Das zwischen Papier gepresste Salz besitzt starken Seideglanz. Bei starker Erhitzung verpufft es. Das *Baryumsalz*  $(C_6H_2Br_2[NO_2]O_2)_2Ba + 2H_2O$  krystallisiert in feinen seidenglänzenden Nadeln. Das *Strontiumsalz* bildet lange haarartige stark seidenglänzende Nadeln. Das *Silbersalz* bildet schwer lösliche aus mikroskopischen Nadeln bestehende Flocken, die sich am Licht bräunen. Das *Kupfersalz* ist ein schwer löslicher hellgrüner Niederschlag, das *Bleisalz* ein weißes Pulver. — Wird die Dibromnitrobenzoësäure

Benzoläure-  
derivate.

nicht zu lange mit Zinn und rauchender S und nachher die etwas abgekühlte Flüssig verdünnt, so scheidet sich die sehr schwer *amidobenzoësäure*  $C_6H_4Br_2(NH_2)(COOH)$  Umkrystallisiren aus kochendem Wasser r So dargestellt bildet sie weisse, aus mikrosk bestehende Flocken. Aus wasserhaltigem in dem sie leicht löslich ist, scheidet sie s Nadeln aus. Mit Salzsäure verbindet Schmelzp.  $196^\circ$ . Sie ist nicht unzersetzt f die von der abgeschiedenen Dibromamidob trirte Flüssigkeit mit Soda gefällt, darauf mit Essigsäure angesäuert, so scheidet sich essigs. Kupfer das Kupfersalz der *Meta* aus. Die daraus mit Schwefelwasserstof sublimirte Säure schmolz bei  $140$  bis  $143^\circ$  u durch Lösen in Salzsäure und Behandlung wenig salpetrigs. Kalium in Salicylsäure übe Auch bei Behandlung mit Natriumamalg bromnitrobenzoësäure in Metaamidobenzoë

L. H. Friedburg (2) hat in Uebere den Versuchen von Hübner und Peter gewiesen, daß bei Einwirkung von Brom nur eine bei  $155^\circ$  schmelzende (4) *Monobrom* steht, während v. Richter (5) angab auf isomere Monobrombenzoësäuren erhalten

(1) Zeltschr. Chem. 1871, 65; Chem. Rec.

(2) Ann. Chem. Pharm. 1858, 19; im Ann. Zeitsch

— (3) Jahresber. f. 1868, 552. — (4) Benzoesäure

monobrombenzoësäure schmilzt viel niedriger. Frie

schiedene Gemenge beider Säuren den Schmelzpunkt

menge von 10 Th. Monobrombenzoësäure mit 2 Th. l

bei  $115^\circ$ , ein Gemenge von 1 Th. Monobrombenzoë

säure bei  $96^\circ$  u. s. w. — (5) Jahresber. f. 1869,

burg führt an, daß Er beim Schmelzen dieser Or

säure mit Kali Salicylsäure und eine bei circa  $250^\circ$

Friedburg hat ferner durch Wiederholung der Versuche von Hübner, Ohly und Philipp (1) die Richtigkeit Ihrer Angabe constatirt, daß bei Einwirkung von Salpetersäure auf diese Monobrombenzoësäure zwei isomere *Bromnitrobenzoësäuren* gebildet werden. — Wird Benzamid (2) mit der nöthigen Menge von Brom und Wasser einen Arbeitstag hindurch auf 120° erhitzt, so erhält man neben Bromammonium bei 155° schmelzende Monobrombenzoësäure (3):



Aus der Bildung der Orthomonobrombenzoësäure durch Einwirkung von Brom auf benzoës. Silber (4), auf Benzoësäure und auf Benzamid folgt, daß die Atomgruppen  $\text{COOAg}$ ,  $\text{COOH}$  und  $\text{CONH}_2$  das Brom bei seinem Eintritt in den Benzolkern in derselben Weise beeinflussen. — Wird Benzonitril mit äquivalenten Mengen von Brom in zugeschmolzenen Röhren behandelt und nach beendigter Einwirkung der Röhreninhalt mit Aetzkali und Wasser gekocht, so scheidet sich ein röthlichbrauner dick-

erhalten habe, „die Paraoxybenzoësäure sein konnte“. L. Barth bemerkt hierzu (in der S. 619 angeführten Abhandlung), daß man zwar aus reiner bei 153 bis 154° schmelzender Brombenzoësäure durch Behandlung mit Kali stets eine gewisse kleine Menge Salicylsäure (einige Milligramme aus 10 g Brombenzoësäure) erhalte, aber als Hauptproduct entstehe bei 200° schmelzende Oxybenzoësäure, wie dies auch schon v. Richter (Jahresber. f. 1869, 558) gefunden habe. Aus 10 g Brombenzoësäure erhielt Barth 5 g Oxybenzoësäure. — (1) Jahresber. f. 1866, 348. — (2) Das *Benzamid* wurde durch Behandlung von Benzoylchlorid (aus Benzoësäure und  $\text{PCl}_5$ ) mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak dargestellt und durch Umkrystallisiren in farblosen glänzenden Krystallen rein erhalten, die bei 125° schmolzen, während Liebig und Wöhler (Ann. Chem. Pharm. 3, 268) den Schmelzpunkt desselben zu 115° angaben. — (3) Reinecke (Jahresber. f. 1866, 341) gab an, daß beim Kochen von Benzamid mit Brom und Wasser neben Monobrombenzoësäure und Bromammonium noch eine bei 200° schmelzende, vermuthlich isomere Säure entstehe. Friedburg vermuthet, daß Reinecke durch Anwendung von überschüssigem Brom noch bromreichere Säuren erhalten habe. — (4) Dieser Bericht S. 601.



Brombenzo-  
säure.

flüssiger Körper ab, aus dessen alko-  
Wasser eine mikrokristallinische Verbind-  
schwer zu reinigen ist. Durch Kalilauge  
bei 120° kaum angegriffen, eben so we-  
tionsmittel. Aus der Kalilauge konnte e-  
einer bei 230 bis 235° schmelzenden Sä-  
werden. Es scheint demnach, als verhi-  
im Benzol gegen Brom wie das  $\text{CH}_3$  und  
dung von *Parabrombenzoësäure*. Frie-  
ferner nach der Methode von Griess a-  
Metabrombenzoësäure darzustellen. Es ge-  
durch Zusammenbringen von schwefels. u.  
salpetrigs. Kalium in der Kälte die Dis-  
Anthranilsäure zu erhalten. Daher wurde  
tene wässrige Lösung von Bromwasserst-  
Gehalt zu der kalten Lösung der Anthra-  
petrigen Säure gesetzt. Die Bromwasser-  
eine lebhafte Stickstoffentwicklung zu v-  
entstandenen Lösung konnte aber nur  
Nitrosalicylsäure aufgefunden werden. V

Orthobrom-  
benzoësäure  
gegen  $\text{PCl}_5$ .

Bei Einwirkung von Phosphorsuper-  
brombenzoësäure bildet sich nach Versuche  
Müller (1) *Monobrombenzoylchlorid* (1)  
schwere, wasserhelle, stark lichtbrechende  
(uncorr.) siedende Flüssigkeit, deren Ge-  
Rüben erinnert. Es zersetzt sich zie-  
Wasser und an der Luft. Als es mit Ph-  
sechs Tage lang auf 200° erhitzt wurde,  
auf und Alles ging bei nachheriger De-  
über, wonach sich die erwartete Verbind-  
nicht gebildet hatte.

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 301; im Ann. Cl  
Bull. soc. chim. [2] 1871, 322; Chem. Soc. J. [2]

Nach E. Ador und V. Meyer (1) krystallisirt der durch Einwirkung von Jodmethyl auf brombenzoës. Silber entstehende *Brombenzoësdureomethyläther* aus Alkohol in harten durchsichtigen Tafeln, die bei 31 bis 32° schmelzen.

V. v. Richter (2) hat die *Metabrombenzoësäure*, welche Er (3) aus dem Bromnitrobenzol vom Schmelzpunkt 56° mittelst Cyankalium erhielt, auch aus Anthranilsäure dargestellt. Das salpeters. Salz der letzteren wurde mit Wasser übergossen, mit salpetriger Säure bis zur Lösung behandelt und mit Bromwasser das sich in rothen harten ziemlich löslichen Krystallen ausscheidende Diazoperbromid gefällt. Dieses wurde mit Alkohol (88 und 96 Proc.) übergossen und bei gelinder Wärme zersetzt, verdunstet, der Rückstand mit alkoholischem Kali zur Zersetzung des Brombenzoëssäureäthers gekocht, darauf mit Säure gefällt und die Lösung in kohlens. Ammoniak zur Entfärbung mehrmals mit Salzsäure gefällt, in kohlens. Ammoniak gelöst und mit Thierkohle gekocht. Die Säure schmolz bei 137°, sublimirte in flachen bei 138° schmelzenden Nadeln (4). Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Salicylsäure, welche auch durch Zersetzen des Diazoperbromids mit Wasser erhalten wurde. Das in Wasser sehr leicht lösliche nach dem Trocknen bei 130° wasserfreie Baryumsalz scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in Warzen ab. Das Calciumsalz  $(C_7H_4BrO_4)_2Ca + 2H_2O$  ist weniger löslich und bildet krystallinische Krusten. — Beim Kochen des Perbromids der Diazobenzoësäure aus Anthranilsäure mit Alkohol (96 Proc.) erhielt v. Richter neben Metabrombenzoësäure (die bei 139° schmolz) eine Säure, welche ein

(1) In der S. 684 angeführten Abhandlung. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 465; Zeitschr. Chem. 1871, 440. — (3) Dieser Bericht S. 482. — (4) v. Richter gab früher (Jahresber. f. 1869, 557) den Schmelzpunkt der Metabrombenzoësäure zu 90° an und schreibt dies einer geringen Beimengung von Benzoesäure oder gebromten Benzoesäuren zu.

schwerer lösliches Natriumsalz  $C_7H_4Br$  daraus abgeschieden über  $220^\circ$  wahrscheinlich Parabrombenzoësäure, dass unter diesen Bedingungen die weisse zu Parasäure umsetzte. Die Färbung wurde nicht bei der Zersetzung des Salzes bei gelinder Wärme wahrgenommen.

Jodsalz-  
säure.

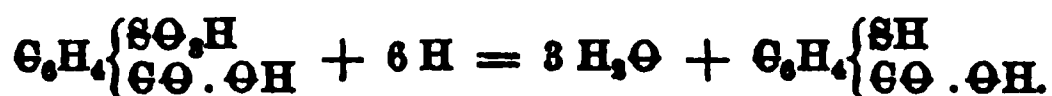
P. Griess (1) hat Jodsalzylsäure (Jodwasserstoffsäure auf schwefels. Anthranilsäure) erhalten. Sie krystallisiert in leicht sublimirbaren Nadeln, welche heissem und sehr schwer in kaltem von Alkohol und Aether aber schon leicht aufgenommen werden. Sie schmilzt bei  $157^\circ$ .

Metajodben-  
zoesäure.

V. v. Richter (2) stellte die Metajodbenzoësäure dar, welche Er (3) aus Jodnitrobenzol (8) mittelst Cyankalium erhielt, auch aus demselben durch Erhitzen, indem Er das mit wenig Wasser titrirte Salz derselben mit salpetriger Säure bis zur Zersetzung mit Jodwasserstoffsäure fällte, die an der Luft in kohlens. Ammoniak löste, mit Thierkohle mit Salzsäure fällte. Das Filtrat wurde durch Kochen mit Wasser in Salicylsäure übergeführt. Die Metajodbenzoësäure sublimiert in Nadeln, die sich in Wasser krystallisirt aus Wasser in feinen federartigen Nadeln, die schmilzt bei  $157^\circ$  und liefert beim Erhitzen Salicylsäure. Das Baryumsalz ist schwer löslich, krystallisirt aus Wasser in grossen Nadeln, die die Formel  $(C_7H_4JO_2)_2Ba + 6H_2O$  haben, die über Wasser abgeben. Das schwer lösliche Baryumsalz hält 2 Mol.  $H_2O$ , die es auch bei  $100^\circ$  verliert.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 521; Bull. soc. chim. [2] 18, 187. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 564. — (3) Dieser Bericht S. 433.

E. A d o r (1) hat die von H ü b n e r und U p m a n n (2) <sup>Thihydrobenzoësäure.</sup> durch Behandeln von Sulfobenzoësäurechlorid  $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} \text{SO}_2\text{Cl} \\ \text{COCl} \end{smallmatrix}\right.$  mit nascirendem Wasserstoff erhaltene *Thihydrobenzoësäure* durch Schmelzen von sulfobenzoës. Kalium mit ameisens. Natrium dargestellt :



Gleiche Theile beider Verbindungen werden in einer Porzellanschale so lange geschmolzen, bis die Masse dunkelbraun erscheint. Aus der wässerigen Lösung der Schmelze fällt Salzsäure die unreine Thihydrobenzoësäure in gefärbten Flocken. Die ammoniakalische Lösung derselben wird mit Thierkohle behandelt, aus der wieder abgeschiedenen Säure beigemengte Benzoësäure durch längeres Kochen mit Wasser verflüchtigt und darauf in das Baryumsalz verwandelt. Das thihydrobenzoës. Baryum scheidet sich beim Abdampfen der wässerigen Lösung zuerst in Flocken aus, während isophtals. Baryum (3) in Lösung bleibt und nachher daraus in Nadeln krystallisirt. Die Thihydrobenzoësäure krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln. Sie ist in Wasser kaum, in Alkohol schwer, in Aether ziemlich leicht löslich. Schmelzpunkt  $241^\circ$  (uncorr.). Das *Baryumsalz* enthält  $2\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Das *Eisensalz*, dargestellt durch Fällung des Ammoniumsalzes mit Eisenchlorid, ist ein gelbgrüner krystallinischer Niederschlag. Das *Silbersalz* ist ein amorpher weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Wie schon S. 438 erwähnt erhielt Th. Z i n c k e durch <sup>Benzoylbenzoësäure.</sup> Oxydation von Benzyltoluol die *Benzoylbenzoësäure*  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}$ . Zur Darstellung derselben kocht man Benzyltoluol in Mengen von 10 g mit einem Gemisch

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 622 (Corresp.); im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 602; Bull. soc. chim. [2] 18, 328. — (2) Jahresber. f. 1870, 691. — (3) Jahresber. f. 1870, 683.

von 60 g Kaliumdichromat, 90 g Schwefelsäure und 200 g Wasser 2 bis 3 Tage lang am Rückflußkühler die entstehende schmutzig grüne oder braune Säure mit Chromoxyd, welche nicht mit Natriumcarbonat zersetzt wird, mit verdünnter Natronlauge und fällt nach dem Filtriren mit Benzoylbenzoesäure aus. Nach dem Auswaschen mit Wasser ist sie nahezu rein und wird durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch aus Benzoylbenzoesäure und Wasser, oder durch Zersetzen des Benzoylbenzoesäure-Nachmittels in stärkerer Säure völlig rein erhalten. Es entsteht bei der Oxydation des Benzoyltoluols Benzoylbenzoesäure, Benzoessäure, Essigsäure und Wasser (1), das sich bei der Digestion mit Natronlauge als aufschwimmende Schicht scheidet (s. S. 536). Die Benzoylbenzoesäure fällt bei der Kälte aus den Lösungen ihrer Salze aus. Nach dem Trocknen ein lockeres weißes Pulver. Beim Fällen aus heißer Lösung erhält man feine Nadeln. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, etwas leichter in heißem und krystallinisch. In einer solchen Lösung in glänzenden Blättchen. Löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, Toluol, Chloroform und verdünnter Essigsäure, verdünntem Alkohol, Chloroform oder Benzol. Sie scheidet sich beim Erkalten in dünnen atlasglänzenden Blättchen ab; aus heißer verdünnter Essigsäure in feinen langen Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung auf. Sie schmilzt bei 194°C. beim Erkalten krystallinisch und sublimirt bei 200°C. unter Hitze in breiten glänzenden, oft verästelt

(1) Aus dem Auftreten dieses Körpers und aus dem Verhalten von Benzoylbenzoesäure (s. u.) geht hervor, daß Benzoyltoluol durch Chromsäure zunächst die Benzoylgruppe in Benzoylbenzoesäure verwandelt, dann die Methylgruppe in Carboxyl verwandelt.

der sublimierten Benzoëssäure gleichen. Die Salze der Benzoylbenzoëssäure krystallisiren fast alle gut. Das *Baryumsalz*  $\text{Ba}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem und krystallisirt aus der heißen Lösung in baum- oder büschelförmig gruppirten Nadeln oder Blättchen, die ihre 2 Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$  bei 150 bis 160 verlieren. Absoluter Alkohol löst es nicht, verdünnter in geringer Menge. Beim Einkochen der Lösung scheiden sich glänzende Blättchen eines wasserfreien Salzes aus. Das *Calciumsalz*  $\text{Ca}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  gleicht dem Baryumsalz. Das durch Fällung des Calciumsalzes mit Silbernitrat dargestellte *Silbersalz*  $\text{Ag} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2$  ist ein weißes amorphes Pulver, das sich sehr wenig in siedendem Wasser löst und sich daraus in kleinen Nadeln abscheidet. Gegen Licht und Wärme ist es wenig empfindlich. Die Benzoylbenzoëssäure nimmt unter geeigneten Bedingungen zwei Atome Wasserstoff auf und geht in *Benzhydrylbenzoëssäure*  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}(\text{OH})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}$  über. Am Leichtesten gelingt diese Umwandlung durch andauerndes Behandeln einer wässerig-alkoholischen Lösung mit Zink und Salzsäure; andere Reductionsmittel, wie Natriumamalgam, Zinn und Salzsäure erwiesen sich unwirksam. Die ausgeschiedene Säure ist nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollkommen rein. Aus den Lösungen ihrer Salze durch stärkere Säuren frei gemacht scheidet sie sich Anfangs milchig aus, bald aber bilden sich kleine verwachsene Nadeln. In Wasser, besonders in heissem, ist sie viel löslicher als die Benzoylbenzoëssäure und krystallisirt beim Erkalten der heißen Lösung in baumartig verzweigten Nadeln, die unter dem Mikroskop als gezackte Blättchen erscheinen. In absolutem Alkohol und in Aether ist sie leicht, in Chloroform und in Toluol dagegen schwer löslich. Sie schmilzt bei 164 bis 165° (uncorr.), erstarrt wieder krystallinisch, sublimirt aber nicht, sondern zersetzt sich unter Abgabe eines ölförmigen Körpers, indem ein rothes sprödes Harz zurückbleibt; bei 200° ist sie noch

farblos. Beim Uebergießen mit  
 sie sich sofort orangeroth oder g  
 dieser Farbe auf. Die Lösung  
 Stunden und wird milchfarbig. B  
 dichromat und verdünnter Schw  
 Bildung von Nebenproducten in  
 Das *Baryumsalz*  $\text{Ba}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$  k  
 Verdampfen der wässerigen Lö  
 sternartig gruppirten Nadeln ur  
 leicht löslich. Das *Calciumsalz*  
 krystallisirt beim Erkalten einer  
 sung in wawellitartigen weissen  
 alles Krystallwasser und verv  
 Schwefelsäure. Das *Silbersalz* A  
 in sehr vielem heissem Wasser l  
 am Licht und beim Erhitzen auf  
 Beim mehrstündigen Erhitzen d  
 mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.  
 ohne Bildung von Nebenprodu  
 $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2$   
 mit Wasser, filtrirt, löst die Sä  
 sung und fällt mit Salzsäure.  
 Säure bildet nach dem Trocknen  
 Sie ist in kaltem Wasser schwer,  
 aus dem sie in mikroskopischen L  
 löslich ist sie in Alkohol, Aether  
 Umkrystallisiren eignet sich am l  
 aus welchem sie in nachenförmig  
 von schönem Atlasglanz krystalli  
 bis  $155^\circ$  (uncorr.) und sublimirt  
 breiten glänzenden Nadeln. In E  
 löslich. Beim Kochen mit Kalium  
 Schwefelsäure geht sie in Benzoyl  
 steht auch bei der Oxydation des B  
 Salpetersäure neben Benzoylbenzo  
 producten, so daß sich dieser We

eignet. Die Salze der Benzylbenzoësäure krystallisiren nicht, sondern scheiden sich in Körnern oder Krusten aus. Nur einmal wurde gelegentlich der Darstellung der Säure mittelst Salpetersäure ein in Blättchen krystallisirendes *Baryumsalz*  $\text{Ba}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2) + 2\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Sonst scheidet sich dieses wasserfrei in Körnern ab. In heissem Wasser ist es ziemlich löslich, schwieriger in kaltem Wasser und in verdünntem Alkohol. Das *Calciumsalz*  $\text{Ca}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2)$  gleicht dem Baryumsalz und ist leichter in Wasser löslich als dieses. Beim Erhitzen mit Natronkalk liefert es Benzylbenzol. Das *Silbersalz*  $\text{Ag}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2)$  ist ein weißer, sich leicht röthlich färbender Niederschlag, der in Wasser, auch in heissem, fast unlöslich ist.

Bezüglich der mit der Benzhydrylbenzoësäure isomeren *Benzilsäure*  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$  bestätigt Zincke im Wesentlichen die Angaben von Jena (1). Sie schmilzt bei  $150^\circ$ , färbt sich jedoch noch nicht bei  $110^\circ$  röthlich, wie Jena angiebt, sondern schmilzt zu einem farblosen Oel, das nicht wieder krystallinisch erstarrt und erst bei  $170$  bis  $180^\circ$  eine tiefrothe Farbe annimmt. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit purpurrother Farbe, welche sich lange Zeit unverändert hält. Es gelang nicht aus der Benzilsäure oder der Diphenylelessigsäure eine Säure von der Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$  darzustellen. Zincke hält es für möglich, daß die Benzilsäure eine zweite Modification der Benzhydrylbenzoësäure sei, und daß die Verschiedenheit beider durch die relative Stellung der Carboxylgruppe, welche 1 Atom H in Einem der Phenyle ersetzt, bedingt werde.

Nach H. Schiff (2) liefert die *Salicylsäure* bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid condensirte Verbindungen. Der in heissem Wasser unlösliche Theil des Productes enthält zwei Verbindungen :

(1) Jahresher. f. 1870, 708. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 969.





Ersteres krystallisirt aus kochendem Weingeist ein festes brüchiges Harz. Auch Nitrosaldehyd der Reaction des Phosphorchlorides zugänglich giebt ein purpurrothes, nicht krystallin Condensationproduct, welches sich in Alkalien voll violetter Farbe löst.

saure  
PBr<sub>3</sub>

L. H. Friedburg (1) bestätigt die Angaben von Henry (2), daß bei Einwirkung von Phosphor auf Salicylsäure nicht Bromsalicylsäure, sondern Salicylsäure entsteht. Auch wenn der Methyläthersalicylsäure mit PBr<sub>3</sub> auf 150° erhitzt wird, entsteht Salicylsäure.

saure  
Salpe-  
tersäure

A. Engelhardt und P. Latschiner durch Uebergießen von Nitransäure (207 g) mit einer Menge von Salpetersäure (1000 g v. 40° B) und (1000 g) und einstündiges Kochen der unter dieser Mischung entstehenden Lösung Di- und Trinitronitransäure, Dinitrophthalsäure, Pikrinsäure und ein wenig erhalten (4). Beim Kochen des Gemisches schied sich eine Oelschicht ab und beim Erkalten erstarrte das Oel. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser enthielt die Oelschicht die vier erstgenannten Körper, die wässrige Lösung wenig Chrysanisäure und Dinitrophthalsäure enthielt. Aus diesem Rückstand wurden die Salze mit Soda ausgezogen und durch ihre Ammoniaklösungen abgeschieden. Aus der Mutterlauge des schwer löslichen Ammoniaksalzes fällt man die Dinitrophthalsäure mit

(1) In der S. 604 angeführten Abhandlung. — (2) Ann. Chem. 1869, 568. — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 262; im Anhang 1871, 547; Bull. soc. chim. [2] 1871, 325. — (4) V. Meyer, 1849, 406.

entzieht dem Niederschlag durch Auskochen mit Wasser das chrysaniss. Baryum, zersetzt das unlösliche Baryumsalz der Dinitrophthalsäure mit Wasser und krystallisirt die Säure aus Wasser um. Die in der wässerigen Lösung enthaltene Pikrinsäure und Säure x wurden mit Ammoniak gesättigt, die durch Verdampfen erhaltenen Salze mit Salpetersäure zerlegt, die freien Säuren an Baryt gebunden und die großen Krystalle des pikrins. Baryums aus dem Brei des Baryumsalzes des Säure x ausgelesen. Diese Säure ist in Wasser leichter löslich als die Chrysanissäure und Dinitrophthalsäure. Ihr Ammoniaksalz ist so leicht löslich wie pikrins. Ammoniak und krystallisirt in Blättchen. Das Baryumsalz ist schwer löslich und krystallisirt in zarten, gelben, mikroskopischen Härchen, so daß selbst ziemlich verdünnte Lösungen völlig zum Brei erstarren.

L. Barth und K. Senhofer (1) haben durch Schmelzen der von Ihnen (2) beschriebenen Disulfoben-<sup>Dioxybenzo-  
säure.</sup>zoessäure  $C_6H_3(COOH)(SO_2OH)_2$  mit Kali eine neue *Dioxybenzoessäure*  $C_6H_3(OH)_2(COOH)$  erhalten. Die Schmelze färbt sich zuerst röthlich, dann grünlich, dann wieder röthlich, worauf eine Wasserstoffentwicklung eintritt und der Prozeß unterbrochen wird. Durch Ausschütteln der mit Schwefelsäure angesäuerten Schmelze mit Aether erhält man die Dioxybenzoessäure in fast genau der Theorie entsprechender Menge. Nach dem Umkrystallisiren bildet sie zolllange massive Prismen oder lange dünne concentrisch gruppirte Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich, in heißem sehr leicht löslich sind, sich auch sehr leicht in Alkohol und Aether lösen. Sie schmilzt erst oberhalb  $220^\circ$ , doch ist ihr Schmelzpunkt nicht genau zu bestimmen, da bei dieser Temperatur ein Theil sublimirt, ein Theil sich zer-

(1) Ann. Chem. Pharm. 159, 217; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 68, 157; im Auss. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 681; Zeitschr. Chem. 1871, 426; Chem. Centr. 1871, 580; Bull. soc. chim. [2] 18, 334; Chem. Soc. J. [2] 9, 828. — (2) Dieser Bericht: „Sulfosäuren“.

Sie krystallisirt mit  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  in wässriger Luft und ist bei  $100^\circ$  getrocknet. Salpetersäure löst sie sich beim Erwärmen auf und beim Verdünnen dieser Lösung schön grüne, undeutlich krystalline Natriumsalze  $C_7H_5O_4 \cdot Na + H_2O$  krystallisiren. Das Ammoniumsalz ist in Wasser löslich und krystallisirt in farblosen Nadeln.  $(C_7H_5O_4)_2Ba + 4H_2O$  stellt warzig unter dem Mikroskop die Form von radiärischen Pyramiden zeigen. Das Kupfersalz ist bei  $110^\circ$  nicht vollständig.  $(C_7H_5O_4)_2Cd + 4\frac{1}{2}H_2O$  bildet nach dem Trocknen lange Nadeln, bei  $105^\circ$  getrocknet. Das Zinksalz  $(C_7H_5O_4)_2Zn + 6\frac{1}{2}H_2O$  krystallisirt aus der Lösung des Ammoniumsalzes in kleinen, unter sich verwachsenen Nadeln. Die Salze in Wasser ziemlich löslich sind und bei  $105^\circ$  verlieren. Das Silbersalz  $C_7H_5O_4Ag$  krystallisirt in feinen, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag. Eisenchlorid giebt keine Färbung, Bleizucker keine Fällung. Die Salze werden nicht erhalten werden. Der Aetherzug entsteht beim Einleiten von Salzsäure in die Lösung der Säure. Wird der beim Aetherziehen hinterbleibende Syrup aus Wasser abgedunstet, erhält man lange glasglänzende Nadeln, die schon unter  $100^\circ$  schmelzen. — Durch Erhitzen der Benzoesäure mit überschüssigem Brom giebt das nach dem Verjagen des freien Broms im Rückstandes aus Wasser erhält man kleine Krystalle von Tribromdioxybenzoesäure, die krystallisirt ohne Wasser und schmilzt bei  $105^\circ$ . — Entsteht in geringer Menge eine kleine Menge. — Wird die Dioxybenzoesäure

so geht zuerst etwas Wasser über, dann folgt in geringer Menge ein krystallinisches gelbgefärbtes Destillat, während der größte Theil der Säure verkohlt, indem sich ein scharf kratzender Geruch entwickelt. Kohlensäure tritt dabei nicht auf. Wird das Destillat mit Wasser ausgekocht, der gelbe Rückstand in Alkohol aufgenommen und dieser verjagt, so erhält man eine gelbe Masse, die aus mikroskopischen gekreuzten Prismen besteht. Die Substanz enthält kein Krystallwasser, schmilzt noch nicht bei  $320^{\circ}$ , sondern wird nur dunkler. Sie löst sich in Schwefelsäure und Alkalien mit rother Farbe und wird aus ersterer Lösung durch Wasser in grünlichgelben Flocken gefällt. Von Wasser wird sie nur spurenweise aufgenommen, auch von Alkohol nur sehr schwierig gelöst. Die Analyse führte zu keinem bestimmten Resultate. Bei der Destillation der Dioxybenzoësäure mit Kalk bildet sich dieser Körper nur spurenweise, der Retorteninhalt verkohlt gänzlich. Auch beim Erhitzen der Dioxybenzoësäure mit Salzsäure auf 200 bis  $300^{\circ}$  spaltet sich keine Kohlensäure ab; es entsteht dabei jener gelbe Körper. Sehr wahrscheinlich ist die beim Erhitzen von Dioxybenzoësäure mit Schwefelsäure und nachherigem Verdünnen der Lösung mit Wasser entstehende Verbindung identisch damit. — Beim Schmelzen der Disulfobenzoësäure mit ameisens. Kalium wird Isophthalsäure erhalten. Die Carboxylgruppe nimmt also zu einem Schwefelsäurerest die Stellung 1,3 ein. — Die Mutterlaugen von der Darstellung der Dioxybenzoësäure enthalten noch einen durch Bleizucker fällbaren Körper mit rother Eisenreaction, eine in concentrisch gruppirten Nadelchen krystallisirende Verbindung, die, wie es scheint, keine Eisenreaction giebt, und manchmal geringe Mengen von Oxybenzoësäure. Protocatechusäure konnte darin nicht aufgefunden werden.

M. Ascher (1) hat eine neue Dioxybenzoësäure, die

<sup>2,4</sup>Dioxybenzoësäure.

(1) Ann. Chem. Pharm. **181**, 5; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 649; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 628; Bull. soc. chim. [2] **18**, 336.

nsol  
vor

säun

che  
er

H<sub>2</sub> }

Sch  
· Re

er,  
mit

rch  
nig

erja  
s.

niak  
örpe

kue  
rhäl

sam  
hol

hör  
tige

othe  
mm

Cl  
sit 1

nd  
we

bil  
Dal

toluols, das als Ausgangspunkt zur Darstellung der 2,4-Dioxybenzoësäure diente, die Stellung des Methyls zur Sulfo-Gruppe 1,2 ist, hat Ascher dadurch nachgewiesen, daß Er diese Nitrotoluolsulfosäure mittelst Schwefelammonium in die Amidotoluolsulfosäure überführte, daraus das Diazoderivat (1) darstellte und die durch Kochen derselben mit Alkohol (unter dem Druck einer Quecksilbersäule von ca. 320 mm) erhaltene Toluolsulfosäure durch Schmelzen mit Kali zunächst in ein Kresol und dann in Salicylsäure überführte. — Ascher versuchte, die erwähnte Toluolsulfosäure durch Destilliren mit Cyankalium und Zersetzen des Nitrils mit alkoholischer Kalilauge in eine Toluylsäure überzuführen, erhielt aber auf diesem Wege nur eine äußerst geringe Menge eines flüssigen Nitrils, das sich mit Kali schwer zersetzte und eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure lieferte.

L. Barth (2) theilte eine Untersuchung mit über die <sup>P</sup> Umwandlung der Oxybenzoësäure in Protocatechusäure und <sup>O</sup> die Constitution der letzteren. Remsen (3) hat gezeigt, daß nach Barth's Verfahren dargestellte Oxybenzoësäure stets etwas Paraoxybenzoësäure enthält und Barth bestätigt dies. Fittig (4) zog die Entstehung der Protocatechusäure aus Oxybenzoësäure in Zweifel und nahm an,

(1) Diese *Diazotoluolsulfosäure*, deren Formel höchst wahrscheinlich

$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{SO}_3 \\ \text{N}=\text{N} \end{cases} \text{ ist, löst sich leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol.}$$

Ammoniak wirkt schon in der Kälte unter schwacher Gasentwicklung ein, indem zugleich eine rothe Färbung eintritt. Gegen Alkalien ist sie ziemlich beständig und erst beim Erhitzen entwickelt sich unter rother Färbung Stickstoff. Beim Erhitzen verbrennt sie mit schwacher Detonation. Wasser und Säuren zerlegen sie beim Kochen unter reichlicher Stickstoffentwicklung. — (2) Ann. Chem. Pharm. 1868, 230; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 68, 169; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 688; Zeitschr. Chem. 1871, 451; Chem. Centr. 1871, 582; Bull. soc. chim. [2] 18, 829; Chem. Soc. J. [2] 9, 829. — (3) Vgl. diesen Bericht: Sulfosäuren. — (4) Zeitschr. Chem. 1871, 161.

Säure verdanke ihren Ursprung der Oxybenzoësäure. Barth erhielt nun die Oxybenzoësäure in die Sulfosäure um mit Kali wieder Protocatechuinsäure der letzteren (aus Sulfopapier) sich, daß dabei die Ausbente von Sulfanissäure, Bromanissäure und Jodanissäure. Daneben bildete sich noch eine kleine Menge einer in Wasser unlöslichen, in Alkalien löslichen, in Zucker fällbaren Säure, die mit Eisenchlorid eine braune Färbung gab. Beim Destilliren der verschiedensten Abstände mit Bimstein entsteht nur Brenzcatechuinsäure, welche die Constitution der Protocatechuinsäure hat. Nach der Ansicht, daß ihr die Stellung 1,2 zukommt, steht man einem scheinbaren Widerspruch gegenüber. Brenzcatechuinsäure (2) steht. Man muß der Oxybenzoësäure die Stellung 1,2 zuweisen, eine benachbarte Lagerung der Carboxylgruppen. Danach wäre Hydrochinon 1,3. Köllie (3) hat Dimethyl- und Diäthylprotocatechuinsäure  $C_6H_3(CO_2CH_3)_2$  dargestellt. Dimethylprotocatechuinsäure  $C_6H_3(CO_2CH_3)_2$  man durch dreistündiges Erhitzen von 1 Th. Protocatechuinsäure, 4 Th. Jodmethyl und 1 Th. Alkohol auf  $140^\circ$ , Verdunsten des Jodmethyls, Aufnehmen des Productes auf dem Wasserbade, Krystallisiren und Waschen mit verdünnter Natronlauge.

L. Ascher findet in den in seiner Abhandlung (S. 618) mitgetheilten Thatsachen Bestätigung dieser Ansicht. — (2) Barth stellte fest, daß Hydrochinon beim Destilliren für sich bei niedriger Temperatur in Brenzcatechuinsäure übergeht, bei hoher Temperatur in Brenzcatechuinsäure und nur geringe Mengen von letzterer. (3) Köllie, Mon. Chem. Pharm. 1859, 240; Wien. Acad. Ber. 1871, 684; Chem. Centr. 1871, 582; Bull. soc. chim. [3] 1871, 829.

verdünnter Schwefelsäure. Der flockige Niederschlag wird in Aether gelöst und die beim Verdunsten desselben hinterbleibende Säure durch Umkrystallisiren aus Wasser und Behandeln mit Thierkohle gereinigt. Man erhält so feine glänzende Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten. Die Dimethylprotocatechusäure gibt mit Eisenchlorid nicht mehr die charakteristische Farbenreaction der Protocatechusäure. Schmelzpunkt 170 bis 171°. Das *Baryumsalz*  $(C_6H_3O_4)_2Ba + 6H_2O$  krystallisirt in feinen, bis  $\frac{1}{2}$  Zoll langen, an der Basis büschelförmig vereinigten, weissen Nadeln, die sich ziemlich schwer in kaltem Wasser, nicht in Alkohol und Aether lösen und ihr Krystallwasser bei 150° verlieren. Das *Silbersalz* ist wasserfrei. Es bildet Anfangs eine gelatinöse Masse, die sich bald in weissen Flocken zu Boden senkt und sich nach kurzer Zeit (auch im Dunkeln) bräunt. Das *Natriumsalz*  $C_6H_3O_4.Na + 2H_2O$  ist leicht in Wasser und in Alkohol löslich, krystallisirt in Warzen und ist bei 110° getrocknet wasserfrei. Das *Cadmiumsalz* ist amorph. Verreibt man Dimethylprotocatechusäure mit überschüssigem Brom, erwärmt darauf im Wasserbade und nimmt dann in heissem Wasser auf, so löst sich ein Theil des gebildeten Bromproductes, ein anderer Theil bleibt als zähe Masse im Wasser zurück. Letzterer löst sich zwar in Alkohol, kann aber daraus nicht krystallisirt erhalten werden. Der lösliche Theil ist *Mono-bromdimethylprotocatechusäure*  $C_6H_3BrO_4$ ; sie krystallisirt aus Wasser in mikroskopischen Nadeln. Wird Dimethylprotocatechusäure mit Kalk destillirt, so entsteht *Dimethylbrenzcatechin*  $C_6H_4(OCH_3)_2$  in geringer Menge. Nach wiederholtem Reinigen und Destilliren erhält man es als hellgelb gefärbtes, zwischen 210 und 215° siedendes Oel von angenehmem vanilleartigem Geruch. Die alkoholische Lösung desselben gibt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung. Es reducirt Silberlösung und giebt mit Ammoniak keine krystallinische Verbindung. — Die *Diäthylprotocatechusäure*  $C_6H_3(O_2C_2H_5)_2(OH.OH)$  wird in analoger

Dimethyl-  
und Diäthyl-  
protocatechu-  
säure.



Weise wie die vorige Verbindung dargestellt glänzende weiße Nadeln, die kein Krystall bei 149° schmelzen und mit Eisenchlorid geben. Das *Baryumsalz*  $(C_{11}H_{13}O_4)_2Ba$  + lisirt in büschelförmig vereinigten Nadeln. gleicht in seinen Eigenschaften dem der Das *Kaliumsalz* bildet weiße, unter dem Mikr Eisblumen ähnliche Krystalle, die sich l und Wasser lösen. Die Krystallwasserbes sprachen annähernd der Formel  $2(C_{11}H$  Bei Destillation mit Kalk liefert die Diä säure sehr wenig *Diäthylbrenzcatechin*  $C_8H$  beim Stehen an der Luft krystallinisch + Brom verhält sich die Diäthylprotocatec wie methylierte Säure; der aus Wasser Theil des Reactionsproductes zeigt unter verwachsene Nadeln und besteht aus einer *Mono- und Dibromdiäthylprotocatechusäure*

Dimethoxy-  
benzoesäure.

C. Graebe und E. Borgmann (1 theilung über *Dimethoxybenzoesäure*  $C_8H_6$  Durch Erwärmen von Eugenolnatrium mit gestellter Eugenolmethyläther vom Siedep wurde in Eisessig gelöst und mit 2 7 Kaliumdichromat zwei bis drei Tage auf erwärmt. Dann wurde mit Wasser verdü zugefügt, um den ausgeschiedenen unverär methyläther leichter von der wässerigen Fl zu können und um letzterer alle gelöste D säure zu entziehen. Die ätherische Lös einer Auflösung von Ammoniumcarbonat aus der concentrirten alkalischen Flüssigk oxybenzoesäure durch eine Säure ausgefü

(1) Ann. Chem. Pharm. 150, 282; im An 1871, 852; Chem. Centr. 1871, 435; Chem. Soc. J soc. chim. [2] 10, 144.

re, löst sich wenig in kaltem, reichlicher in  
 wasser und sehr leicht in Alkohol und Aether.  
 sublimirt und sublimirt in glänzenden farblosen  
 schmelzpunkt 179 bis 180°. Ihre Lösungen  
 mit Eisenchlorid nicht gefärbt. Das *Silbersalz*  
 bildet büschelförmig vereinigte feine farblose  
 sich wenig in kaltem, reichlicher in heissem  
 1. — Durch Oxydation des *Eugenoläthyläthers*,  
 und nicht bei 240° siedet, wie Cahours (1)  
 wird eine der Dimethoxybenzoesäure ähnliche  
 en. — Das Verhalten des Eugenolmethyläthers  
 säure ist eine neue Stütze für die Ansicht,  
*Eugenol* die Formel  $C_6H_3(ΘH)(ΘCH_3)(C_6H_5)$   
 . Das Eugenol direct zu einer Säure zu  
 lang nicht.

ig und J. Remsen (3) haben für die Rich-  
(4) früher ausgesprochenen Ansicht, daß die

re als *Methylenprotocatechusäure*  $C_6H_3$  

n sei, den experimentellen Beweis geliefert.  
menge von 1 Mol. Protocatechusäure, 3 Mol.  
und  $1\frac{1}{2}$  Mol. Methylenjodid in eine Röhre  
en, dann durch abwechselndes Schütteln und  
ärmen die Verbindung der Protocatechusäure  
ihydrat bewirkt, darauf mehrere Stunden zu-  
erbade und dann im Luftbade auf  $140^{\circ}$  erhitzt,  
n eine fast schwarze Masse, die mit Alkohol  
ird. Wird zur Zersetzung des etwa gebildeten  
rs der Methylenprotocatechusäure die alkoholi-  
mit Kali einige Zeit gekocht, darauf mit Wasser

er. f. 1858, 278. — (2) Jahresber. f. 1866, 878. —  
 Chem. 1871, 289; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 680;  
 3] ●, 1050; Bull. soc. chim. [2] 18, 331. — (4) Jah-  
 722.

Methylenpro-  
tocatechusäure  
(Piperonylsäure)

verdünnt und mit Salzsäure versetzt, so brauner amorpher Niederschlag ab, der protocatechusäure in nachweisbarer Menge davon abfiltrirte Lösung liefert nach Abdampfen des Alkohols braun gefärbte Krystalle, maliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser mit Zusatz von Thierkohle und schließliche Reinigung erhalten werden. Die so erhaltene protocatechusäure erwies sich identisch mit der Piperonylsäure. Beim Erkalten einer heißen wässrigen Lösung der reinen zweimal sublimirten Säure schied sich in Form von thümlichen Krystallgebilden aus, die wie Fäden von weißem Nähgarn aussahen. Die Piperonylsäure zeigte ein gleiches Verhalten.

ist demnach *Methylenprotocatechualdehyd*.

Es erleidet beim Erhitzen mit sehr verdünnter (1 Vol. concentrirte Säure auf 10 bis 12 Vol. Wasser) 200° eine analoge Zersetzung wie die Piperonylsäure. Beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure. Wie letztere in Protocatechusäure und Kohlenstoff spaltet sich das Piperonal in Protocatechusäure  $C_8H_8(OH)_2(CHO)$  und Kohlenstoff ohne Nebenproducten. Ferner haben R. F.

Aethylenpro-  
tocatechusäure.

Macalpine die *Aethylenprotocatechusäure*

dargestellt. 3.5 g Protocatechusäure wurde mit 10 g Aethylenbromid und 4½ g festem Natrium versetzt, darauf wurde die Röhre zugeschnitten und zeitweiligem Eintauchen in warmes Wasser unter Schütteln, bis die freie Protocatechusäure und Natrium zu einer dickflüssigen braunen Masse sich vereinigt hatte. Diese Operation ist zum Gelingen des Versuches erforderlich. Die Röhre wurde dann im Wasserbad erhitzt und von Zeit zu Zeit

Die Masse wurde nachher mit heissem Alkohol ausgezogen, die Lösung mit Kalihydrat gelinde erwärmt, dann der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser und verdünnter Salzsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, der beim Abdestilliren die Aethylenprotocatechusäure als dunkel gefärbte Masse zurücklässt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle lässt sie sich leicht reinigen. Sie krystallisirt aus Wasser in farblosen undeutlichen Krystallen, aus Alkohol in Drusen von kurzen glänzenden Prismen. Sie gleicht sehr der Piperonylsäure, ist wie diese in kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich aber in siedendem Wasser beträchtlich leichter als diese. In Alkohol ist sie in jedem Verhältniss löslich. Sie schmilzt bei 133° und sublimirt bei höherer Temperatur unzersetzt in glänzenden Prismen. Das *Calciumsalz* krystallisirt gut und ist ziemlich schwer löslich. Das *Baryumsalz* krystallisirt in grossen, prachtvoll ausgebildeten, durchsichtigen Krystallen, die wahrscheinlich dem rhombischen System angehören. Die Lösungen dieser Salze geben mit Eisenchlorid einen gelben Niederschlag.

Aethylenpro-  
tocatechu-  
säure.

Fr. Ernst und C. Zwenger<sup>(1)</sup> haben den Aethyl- und den Amyläther der Gallussäure dargestellt. Den

Gallussäure-  
äther.

*Gallussäureäthyläther*  $C_6H_2\left\{\begin{matrix} (OH)_3 \\ C\Theta : \Theta(C_2H_5) \end{matrix}\right.$  erhält man durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die kochende Lösung von Gallussäure in Alkohol, Verdampfen zur Trockne, langsames Erhitzen des Rückstandes bis zum beginnenden Schmelzen und Ausziehen mit siedendem Wasser. Der Aether krystallisirt aus der wässerigen Lösung in durchscheinenden Prismen mit schiefer Endfläche, die  $2\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser enthalten. Die Krystalle schmelzen beim raschen Erhitzen schon bei ca. 90° in ihrem Krystallwasser und

(1) Ann. Chem. Pharm. 159, 27; Russ. Zeitschr. Pharm. 10, 418; im Auss. Zeitschr. Chem. 1871, 401; Chem. Centr. 1871, 501; Bull. soc. chim. [2] 16, 189; Chem. Soc. J. [2] 9, 821.

• verlieren dieses beim langsamen Erwärmen ohne zu schmelzen. In kaltem wenig löslich, dagegen leicht in Wasser, in Alkohol und in Aether. seine angenehm bitter schmeckende sauer. Aus der Lösung in Chloroform selbst in der Kochhitze nur sehr wenig kristallisiert er beim Erkalten und Verdunsten in seideglänzenden feinen langen bei 150° und sublimiert bei stärkerem Erhitzen in Nadeln. Kali- und Natronlauge in der Kälte in Alkohol und Gallussäure des Aethers geben mit den meisten Metallen Niederschläge, die aber eine Zersetzung nicht zu besitzen scheinen. Gallussäure wird eine schwache violette Färbung der Luft rasch in eine blaue übergehen lassen gleich eine tiefblaue Färbung. Silber und Goldchlorid werden schon gelöst. Löst man Gallussäureäthyläther unter Wärme in wenig Wasser, versetzt mit Natriumcarbonat, so scheiden sich beim Schütteln Kohlensäureentwicklung kleine hart färbte Krystalle von der Zusammensetzung  $C_7H_5(C_2H_5)_3O_5$  aus. Sie sind in kaltem Wasser leichter löslich und können umkristallisiert werden. Ihre Lösung reagiert schwach sauer mit Salzen schwerer Metalle Niederschlag. Zusammensetzung. Beim Erhitzen zerfällt das eine Mol. Gallussäureäther, während die andere in zersetztem Zustande zur Darstellung dieser Verbindung un-

(1) Die Gallussäure ist in Chloroform gar

mt, oder erhitzt man die Lösung des Gallussäure-<sup>Gallussäure-  
äther.</sup> in überschüssigem kohlen. Natrium, so bildet sich rongelber seideglänzender, in kaltem Wasser unlöslicher rschlag von saurem *ellags. Natrium*  $C_{14}H_3NaO_8 + H_2O$ :



. Einwirkung von saurem kohlen. Kalium auf Gallus-  
äther wird in der Kälte keine dem Natriumsalz ent-  
ende Verbindung gebildet, aber bei längerem Stehen  
irhitzen und noch leichter beim Erwärmen der Lösung  
ethers in neutralem kohlen. Kalium wird *ellags.*  
m als gelber krystallinischer Niederschlag ausge-  
en. Die ammoniakalische Lösung des Aethers wird  
ftzutritt zunächst roth und entfärbt sich darauf unter  
eidung von *ellags. Ammonium*. — Der *Gallussäure-*

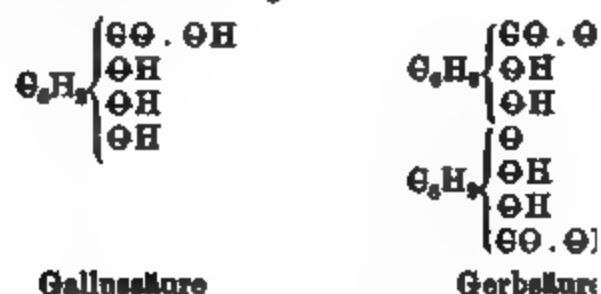
*äther*  $C_6H_3\left\{ \begin{array}{l} (OH)_3 \\ CO.O(C_6H_{11}) \end{array} \right\}$  bildet leichte feine seide-  
nde weiße Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten  
ei 139° schmelzen. Unter Wasser schmilzt er schon  
nterhalb 100°. Er ist sublimirbar, geruchlos, schmeckt

löst sich nur wenig in kaltem Wasser, leichter in  
idem, und reagirt sauer. In Alkohol und Aether  
schon in der Kälte und in Chloroform in der Wärme  
löslich. Mit saurem kohlen. Natrium konnte keine  
unverbindung, wie sie der Gallussäureäthyläther er-  
erhalten werden. Sonst verhält er sich gegen Al-  
. Ammoniak und andere Reagentien wie der Aethyl-

. Schiff (1) machte Mittheilung über Natur und <sup>Gerbsäure,  
Constitution.</sup> tution der *Gerbsäure*. Mischt man wohl gereinigte  
nt krystallisirte bei 110° getrocknete Gallussäure mit

Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 281 u. 967; Bull. soc. chim. [2]  
98; im Ausz. Dingl. pol. J. 221, 270; Zeitschr. Chem. 1871,  
iem. Centr. 1871, 339; Chem. Soc. J. [2] 2, 550.

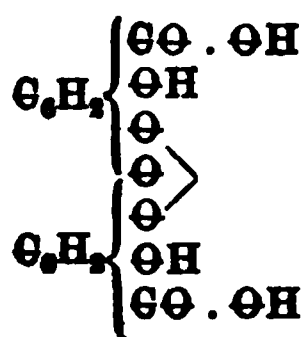
Phosphoroxychlorid bis zur Consistenz erhitzt zuerst auf 100°, später bis 150°. Entwicklung von Salzsäure. Die Masse wird zu einem gelben Pulver, welches durch Decantation mehrmals mit Wasser gewaschen. Vom Rückstand entfernt man den Phosphor durch Erwärmen und löst dann in wenig Wasser. Nach 24 Stunden sammelt sich am Boden eine Krystallisation von unverändert gebliebenem Phosphor (10 Proc. der angewandten Menge). Die abgegossene gelbrothe Lösung mischt man mit Wasser, so erstarrt die ganze Masse, die sich beim Erhitzen mehr Kochsalz zu einem Harz zugesetzt hatte. Die Masse mit Kochsalzlösung, trocknet man vollständig aus, löst zur Entfernung des Phosphors in lutem Alkohol, versetzt mit dem mehrfachen Volumen, filtrirt, destillirt den Aether ab und entfernt den Rückstand im Vacuum aus. Der festschmelzende fast farblose Rückstand zeigt sämmtliche Eigenschaften, physikalische Eigenschaften, u. s. w., welche man gewöhnlich mit Gallussäure charakteristisch betrachtet. Es ist eine zuckerfreie Gerbsäure. Sie wurde durch Erhitzen der Säure gänzlich in krystallisirte Gallussäure übergeführt. Ein zweitesmal in Gerbsäure übergeführt, destillirt, demnach ein alkoholisches Anhydrid erhalten, wahrscheinlich *Digallussäure* :



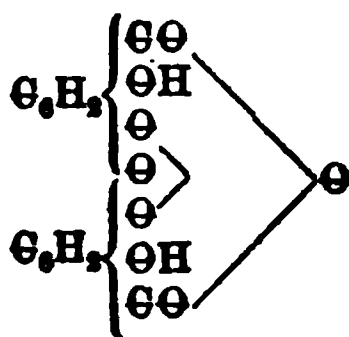
Schiff fand, daß der von Löwe

gang der Gallussäure in Gerbsäure beim Kochen derselben <sup>Gerbsäure, Constitution.</sup> mit Arsensäure nicht auf einer Oxydation beruht, daß dabei die Arsensäure unverändert bleibt, und daß schon eine kleine Menge Arsensäure eine verhältnismäßig große Menge von Gallussäure in Gerbsäure verwandelt. *Ellagsäure* (1) bildet sich hierbei selbst in concentrirteren Lösungen nicht; sie bildet sich erst beim Erhitzen der trockenen Substanzen auf 120 bis 160°, wobei die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt wird. Ferner fand Schiff, daß die zuckerfreie Gerbsäure der Formel  $C_{14}H_{10}O_9$  entspricht. Er stellte zwei *Bleisalze der Gerbsäure* dar, welche, je nachdem man einen Ueberschuß von Gerbsäure oder von Bleiacetat anwendet, die Zusammensetzung  $C_{14}H_6Pb_2O_9 + 2H_2O$  und  $C_{14}H_4Pb_3O_9$  haben. Die *Tetracetylgerbsäure*  $C_{14}H_6(C_2H_3O)_4O_9$  ist eine weißse, blumenkohlähnlich krystallisirte Verbindung, kaum löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in kochendem Weingeist. Sie giebt keine Eisenreaction mehr und liefert mit concentrirter Schwefelsäure bei 100° *Rufigallussäure*. Diese entsteht mit großer Leichtigkeit auch aus Digallussäure durch

(1) Ist die bisherige Formel der bei 200 bis 220° getrockneten Ellagsäure  $C_{14}H_6O_9$  wirklich diejenige des sog. Säurehydrates, so bleibt die Zusammensetzung der tri- und tetrametallischen Salze, sowie der Umstand, daß sie mit Eisensalzen noch die Phenolreaction giebt, völlig unerklärbar. Die Bildung der Ellagsäure mittelst Reduction durch Arsensäure läßt sie vielmehr als eine wasserstoffärmere Digallussäure erscheinen, in welchem Falle dann die bei 100° getrocknete Säure das eigentliche Hydrat darstellt. Die beiden Formeln



Ellagsäure (110°)



Anhydrid (210°)

entsprechen sämtlichen Reactionen der Ellagsäure. Wasserstoffaddition gelang nicht.



von Schwefelsäure be-  
 aus Gallussäureäther  
 aus dem Aether c  
 von Essigäther. Di  
 bildung von Rufigallus  
 da die Rufigallussäure  
 Säure besitzt, so ist  
*ureanhydrid*. Sie k  
 id die in dieser Weis  
 $14H_4(C_7H_5O)_4O_8$  kry  
 sinen gelben oder gr  
 endem Alkohol nur  
 i gelb, später viole  
 ) beschriebene *Gallu*  
 concentrirter Lösun  
 iter wirkt Phosphorox  
 Gemenge erhalten. 2  
 $C_7H_5O_8$  ist eine syrup  
 reactionsfähig ist.  
 ällt Bleisalze nicht me  
 1 weißes Pulver von  
 $3Pb_2$  liefert. Das Hat  
 s Gallussäureäthers i  
 ylderivat derselben, v  
 n Gerbsäure gebend  
 t wahrscheinlich ein  
 Polygallussäure.  
 beobachtete, dass G  
 43 Proc. reine trocke  
 ren 50 Proc. trockene  
 is, dass bei dem Uel

lussäure die erstere Wasser aufnimmt und daß die Säure ein Anhydrid der Gallussäure ist.

. Bourgoïn (1) theilte Beobachtungen mit über die Zersetzung der Phtalsäure durch Elektrolyse. Die wässrige Lösung der Säure leitet den Strom schlecht. Am + Pol entwickelt sich reines Sauerstoffgas. Das phtals. Kalium wird nicht zersetzt. Am — Pol entwickelt sich nur Wasser, während der Zelleninhalt alkalisch wird, am + Pol wird sich Phtalsäure ab und wird nur eine geringe Menge derselben zu Kohlensäure und Kohlenoxyd oxydirt, welches mit dem Sauerstoff entweichen.

. Faust (2) machte Mittheilung über Phtalsäurederivate. — *Nitrophtalsäure*  $C_8H_5(NO_2)(COOH)_2$  erhält man durch 24-stündiges Digeriren von Phtalsäure mit einem Gleichen Theile rother Salpetersäure und Schwefelsäure ausfällen mit Wasser. Sie krystallisirt aus Aether in rhombischen Prismen, die bei 208 bis 210° schmelzen, indem ein Anhydrid entsteht. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Das *neutrale Kaliumsalz*  $C_8H_5(NO_2)O_4K_2 + H_2O$  erhält man durch Fällen seiner wässrigen Lösung mit Alkalien in gelblichen Nadeln, die luftbeständig und in Wasser löslich sind. Aus heissem 90-procentigem Alkohol krystallisirt es wasserfrei. Das *sauere Kaliumsalz*  $C_8H_5(NO_2)O_4K$  fällt beim Vermischen einer concentrirten Lösung des neutralen Kaliumsalzes mit Nitrophtalsäure in rhombischen, verhältnismässig schwer löslichen Nadeln nieder. Das *Ammoniumsalz*  $C_8H_5(NO_2)O_4(NH_4)_2$  entsteht in rhombischen Prismen beim Vermischen einer Lösung der Säure in starkem Salmiakgeist mit absolutem Alkohol zur Trübung. Es ist leicht löslich in Wasser und schwer zu krystallisiren. Das *sauere Ammoniumsalz*  $C_8H_5(NO_2)O_4(NH_4)$  scheidet sich beim Vermischen der

Ann. chim. phys. [4] 33, 361; im Auss. Bull. soc. chim., 8; Chem. Centr. 1871, 612. — (2) Ann. Chem. Pharm. 1871, 732.

holischen Lösung des neutralen Amidophtalsäure in feinen gelblichweißen Wasser schwerer löslich sind als das *Natrymsalz*  $C_8H_5(N\Theta_2)\Theta_4Ba + xH_2\Theta$  in der übersättigten wässerigen Lösung in feinen Blättern mit variablem Krystallwasser schwer löslich. Das *Zinksalz*  $C_8H_5(N\Theta_2)\Theta_4Zn + \frac{1}{2}H_2\Theta$ , dargestellt durch Kochen der Säure mit Zinkoxyd, ist ein feines Pulver. Das *Bleisalz*  $C_8H_5(N\Theta_2)\Theta_4Pb$  ist ein weißer schwer löslicher Niederschlag. Das *Silber*  $C_8H_5(N\Theta_2)\Theta_4Ag$  ist ein weißes, schwer lösliches Pulver. Das *Aethyläther*  $C_8H_5(N\Theta_2)\Theta_4(C_2H_5)_2$  bildet sich bei Einleiten von Chlorwasserstoff in die erwärmte Phtalsäure in absolutem Alkohol. Es ist ein geruchloses Oel, das unter starker Erwärmen siedet. Der *saure Aethyläther*  $C_8H_5(N\Theta_2)\Theta_4(C_2H_5)\Theta$  bildet sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die erwärmte Phtalsäure in absolutem Alkohol und bleibt in der Lösung als allmählich krystallinisch zurück. Beim Kochen seiner wässerigen Lösung erhält man ein Baryumcarbonat in sternförmig gruppirten milchweißen Krystallen. Bei Behandlung des Zinn und Salzsäure geht sie in gewöhnliche 175° schmelzende *Amidobenzoësäure* ( $C_7H_5(N\Theta_2)(COOH)_2 + 3H_2 = C_7H_5(NH_2)(COOH)_2$ ) über.

*salzs.* *Amidobenzoësäure*  $C_7H_5(NH_2)(COOH)_2$  ist eine feine kurze, mitunter auch grobe Nadeln bildende Substanz. Das *Quecksilberdoppelsalz*  $[C_7H_5(NH_2)\Theta_2 \cdot HCl]_2HgCl_2$  fällt aus der warmen Lösung in derbe ab. — *Monobromphtalsäure*  $C_8H_4BrO_4$

sich bei 24-stündigem Erhitzen von Phtalsäure mit Brom (im Verhältniss von 4 : 5) und Wasser auf 180 bis 200°. Dabei bleibt jedoch ein grosser Theil der Phtalsäure unverändert. Der Röhreninhalt wird zur Trockne gebracht durch Umkrystallisiren aus Wasser, wobei die Bromphtalsäure in der Mutterlauge bleibt, von der Phtalsäure möglichst befreit, dann in das Kaliumsalz verwandelt, und dieses durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem 90 procentigem Alkohol gereinigt. Aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes wird die Bromphtalsäure mit Schwefelsäure abgeschieden und durch Aether ausgeschüttelt. Die unreine Säure scheidet sich aus ihrer Lösung als allmählig erstarrendes Oel ab. Sie stellt ein weisses Pulver dar, das sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst. Das *Kaliumsalz*  $C_8H_5BrO_4 \cdot K_2 + 2H_2O$  krystallisirt aus heissem Alkohol in langen weissen glänzenden Nadeln, die an der Luft zerfliessen. Durch doppelte Zersetzung mit einem Salz des betreffenden Metalles wurde daraus das *Baryumsalz*  $C_8H_5BrO_4Ba + 2H_2O$ , *Bleisalz*, *Kupfersalz* und *Silbersalz* erhalten; die letzten drei enthalten kein Krystallwasser. Der *Aethyläther* ist ein schwach gelbes Oel. — *Dichlorphtalsäure*  $C_8H_4Cl_2(COOH)_2$  erhält man durch Kochen von Dichlornaphtalintetrachlorid  $C_{10}H_6Cl_2Cl_4$  in gewöhnlicher Salpetersäure. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser wird sie gereinigt. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser und scheidet sich aus der heiss gesättigten wässrigen Lösung erst nach 1 bis 2 Tagen in schwach gelblichen, derben ineinander gewachsenen Prismen aus. Sie schmilzt bei 180 bis 185° und verwandelt sich bei mehrmaligem Sublimiren vollständig in *Dichlorphtalsäureanhydrid*  $C_8H_4Cl_2O_3$ , das bei 187° schmilzt und wie Benzoësäure aussieht. Das *Baryumsalz*  $C_8H_4Cl_2O_4Ba + H_2O$  scheidet sich beim Vermischen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit  $BaCl_2$  in Prismen aus, die in Wasser schwer löslich sind. Das i

ger Weise dargestellte *Calciumsalz* bildet gelbliche in Wasser unlösliche Nadeln. A. Engelhardt und P. Laube (1) haben die Nitranissäure mittelst Salpetersäure dargestellt (oder eine isomere). Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem in farblos

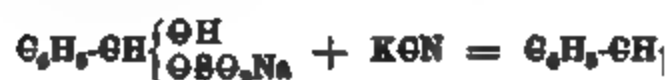
Das *Ammoniumsalz* ist in Wasser löslich, daraus in sternförmig v. Nadeln. Das *Baryumsalz*  $G_2H_2$  ist in siedendem Wasser fast unlöslich. E. Ador und V. Meyer (2) haben es durch Schmelzen mit ameisens. Na dargestellt, wodurch die Richtigkeit der angegebenen Bezeichnung „1,3-Ortho-Reihe“ bezeichnete Gruppe bestätigt wird (4). Reine Monobrombenzoesäure übergeführt und dies mit ameisens. Natrium geschmolzen. Die Reinigung ist starkes Erhitzen nothwendig.

) In der S. 614 mitgetheilten Abhandlung (Ber. 1871, 259; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 367. — (5) Jahresber. f. 1870, 516) wurde die Auffassung zu bestätigen, blieben ohne Erfolg. Der von Hofmann zur Umwandlung in jodstoffsäurehaltigere Säuren angewandten Methoden (Jodbenzoesäure und ihrem Aether durch Jodbenzoesäure) konnte weder durch Behandlung mit Natrium, noch durch Zusammenbringen mit Cyankalium, wobei völlige Verkohlung übergeführt werden. Brombenzoesäure aus der ätherischen Lösung mit Jodmethyljodid, desgleichen beim Erhitzen mit Jodmethyljodid (Wroblevsky (Jahresber. f. 1869, 1870, 1871) dargestellte Bromtoluol, das bei der Oxidation mit Jodmethyljodid liefert, blieb bei Behandlung mit Jodmethyljodid ungriffen.

zweckmäßig nicht zu große Mengen zu einer Operation verwendet. Die dunkelbraune Schmelze wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit Wasser ausgeschüttelt. Die beim Verdampfen des Aethers bleibende Säure wird durch Lösen in Ammoniak, und mit Thierkohle und abermaliges Fällen gereinigt, nachdem sie durch anhaltendes Kochen mit Wasser regenerirter Benzoëssäure (1) befreit ist, in das Baryt übergeführt. Die aus diesem Salz abgeschiedene ist reine Isophtalsäure. Sie schmilzt erst oberhalb 100° C. löst sich ohne wesentliche Zersetzung sublimirt, scheidet sich aus der Lösung in heißem Wasser bei kalten in weißen Flocken aus. Die aus Sulfo- oder benzoëssäure dargestellte Isophtalsäure gleicht in Stücken der Isophtalsäure aus Isoxylol, mit Ausnahme der letzteren zukommenden Eigenschaft, aus Wasser langen Nadeln zu krystallisiren. Die aus Benzoëssäure gewonnene Säure konnte immer nur in Flocken erhalten werden, die erst unter dem Mikroskop nadelförmig erschienen und die durch noch so oft wiederholtes Krystallisiren ihre Gestalt nicht änderten. Zur Feststellung ihrer Identität wurde eine Quantität der Isophtalsäure (Sulfo- und Brombenzoëssäure) durch Einwirkung von Methylalkohol auf das Silbersalz in den Methyläther übergeführt. Der durch Abpressen und Umkrystallisiren gereinigte Niederschlag bildete weiße feine lange, bei 64 bis 65° C. schmelzende Nadeln und erwies sich bei Vergleichung mit der

(1) Wie Meyer (Jahresber. f. 1870, 688) zeigte, liefert die Chlorsalicylsäure beim Schmelzen mit ameisens. Natrium nur Benzoëssäure, die der Chlorsalicylsäure isomere 1,3-Chlorbenzoëssäure liefert bei Behandlung große Mengen von Benzoëssäure, aus welcher sich eine geringe Menge einer sehr hoch schmelzenden Säure isoliren ließ, die jedenfalls Isophtalsäure war. Es scheint demnach wesentlich der Natur des im Benzolkern befindlichen Halogens abzuhängen, ameisens. Natrium nur als Wasserstoffquelle substituierend, oder stoffzuführend wirkt.

1) aus Mellithsäure dargestellt  
 Äther als absolut identisch mit der  
 Terephthalsäure entstehen nicht be-  
 mbenzoësäure mit ameisens. Natrium  
 R. Fittig erwähnt in der S. 430 c  
 Er die *Isophthalsäure* aus Wasser n  
 V. Meyer (s. o.) angiebt, sondern  
 n sie noch mit Terephthalsäure verun-  
 Ihm (2) beschriebenen langen ha-  
 en habe, und daß gerade dieses leich-  
 nögen charakteristisch für die Isoph-  
 K. Mizerski (3) hat durch 6 stün-  
 rophtalsäure (4) mit Jodwasserstoff  
 die von Baeyer (5) beschrieben  
 e  $C_6H_4O_4$  erhalten. Sie wurde da-  
 kochen mit Wasser von Jod befreit  
 krystallisirt. Schmelzp.  $207^\circ$ . Die  
 bis 65 Proc. Daneben entsteht noch  
 löslicher in Wasser ist als die H-  
 bei  $165$  bis  $167^\circ$  schmilzt. Als dritte  
 teilt in minimaler Menge ein Kohlen-  
 O. Müller (6) hat die *Mandelsäure*  
 e)  $C_6H_5-CH\begin{matrix} \nearrow OH \\ \searrow COOH \end{matrix}$  dargestellt, i-  
 nkalium gemengte Natriumdisulfitver-  
 delöls mit Alkohol kochte und das  
 Alkohols als dickliche braune Mas-  
 der Gleichung :



1) Jahresber. f. 1869, 587. — (2) Jahres-  
 , 416; f. 1870, 701. — (3) Deutsch. ch.  
 uss. Zeitschr. Chem. 1871, 544; Chem. C.  
 him [2] 18, 141. — (4) Jahresber. f. 18  
 bt S. 653. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 18

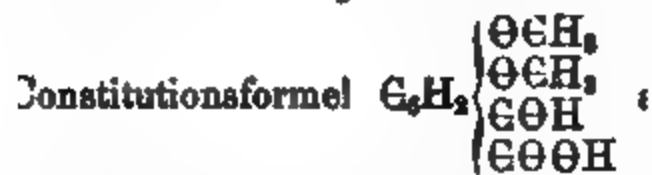
entstehende Nitril der Mandelsäure durch Kochen Wasser und Salzsäure zersetzte. Die saure Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft, der Rückstand wieder Wasser gelöst und mit Baryumcarbonat gesättigt. getrocknete Baryumsalz wird so lange mit Aetheral gewaschen, bis es rein weiß erscheint und dann mit Schwefelsäure zersetzt. Durch Ausschütteln mit Aether und krystallisiren aus Wasser erhält man die Mandelsäure

C. Liebermann und C. Chojnacki (1) haben bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Opianensäure stehenden Farbstoff (2) untersucht. Zur Darstellung selben wird Opianensäure mit ihrem 30 fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf 180° erhitzt, wobei die Flüssigkeit violettroth wird. Beim Eingießen der erkalteten Flüssigkeit in Wasser scheidet sich der unreine Farbstoff in schwarzen Flocken aus, die durch mehrmaliges Lösen in Natronlauge Filtriren und Füllen mit Säure von gelbbrauner Farbe erhalten werden. Durch Lösen in Aether und Verdampfen erhält man gelbrothe Krusten, die durch nochmalige Wiederholung des ganzen Verfahrens gereinigt werden. Bei der Destillation mit Zinkstaub gab dieser Farbstoff ein farbloses Sublimat, das nicht analysirt wurde, sich durch seine sonstigen Eigenschaften als Anthracen charakterisirte. Der Farbstoff löst sich in Kali mit der Farbe Purpurins; von diesem wie vom Alizarin unterscheidet sich durch die violettrothe Farbe seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure, welche dagegen der der Ruffinsäure vollständig gleicht. Doch löst sich diese mit gleicher Farbe in Kali und fällt an der Luft sehr schnell wieder aus dieser Lösung aus, was der neue Farbstoff nicht thut. Mit Blei- und Barytlösungen erhält man farbige Niederschläge; die Beizen werden mit Farben angefärbt, w

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 194; im Ausg. Chem. 1871, 212; Bull. soc. chim. [2] 1871, 288. — (2) Jahresber. f. 1871, 566.



mehr den durch Rufigallussäure  
igten nähern. Bei der Sublimation  
l des Farbstoffes. Die Analyse d  
ers gab Zahlen, welche annäher  
s $\Theta_6$  übereinstimmen; Lieberma  
jedoch der Ansicht, daß diesem E  
mmensetzung zukomme. — Aus  $H_2$   
n Einwirkung von Schwefelsäure  
werden; dieselbe wird bei höhere  
ntwicklung von der Schwefelsäure  
mann und Chojnacki stellen



lbe beim Erhitzen mit Natronkall  
Del liefert, das vollständig den  
s des Brenzcatechins besitzt. Beim  
ünnter Salzsäure auf  $200^\circ$  liefert  
ensäureabspaltung mehrere gut  
re Säuren.

1. Jannasch (1) theilt mit, daß d  
(2) bei Oxydation des Durole  
säure entstehenden, mit Wasserd

*Cumidinsäure* genannten Säure c  
mmt. Sie ist so gut wie unlös  
endem Wasser, kaum löslich in  
ter hingegen in siedendem Alkoh  
olischen Lösung ihr mehrfaches V  
sie recht ruhig und lange über S  
rystallisirt sie in langen klaren unt  
rismen aus. Sie sublimirt bei sel  
vorher zu schmelzen in schmalen

.) Zeitschr. Chem. 1871, 33; im Ausz. v  
soc. chim. [2] 115, 375. — (2) Jahresbe

**Tafeln.** Die Cumidinsäure ist zweibasisch. Die *Calciumsalz*  $C_{10}H_8O_4 \cdot Ca + 2H_2O$  krystallisirt in kleinen, glänzenden, klaren und compacten Prismen, ist luftdilig und kann bis  $200^\circ$ , ohne sich zu bräunen, erhitzt werden. Es scheidet sich leicht aus der kochenden Lösung aus und bedarf dann zu seiner Wiederauflösung bedeutend größeren Menge Wasser als seiner ungleichen Leichtlöslichkeit entspricht. Das *Baryumsalz*  $C_{10}H_8O_4 \cdot Ba + 2H_2O$  krystallisirt in rhombischen, überlagerschobenen Tafeln von ausgezeichnetem Perlglanz.

Wreden (1) stellt die Camphersäure in folgender Weise dar. Eine Lösung von je 150 g Campher (2) in Salpetersäure von 1.27 spec. Gew. wird in eigens zu diesem Zwecke hergerichtete zwiebel förmige enghalsige Setzflasche von circa 4 l Inhalt gegeben. In den Hals der Flasche wird ein am unteren Ende verjüngtes Glasrohr von gleichem Durchmesser gesetzt, dessen zweites unter rechten Winkel gebogenes Ende direct in den Zustand der Luft steht. Die Verbindungsstelle von Kolben und Luftrohr wird mit Gyps vergossen. Man erwärmt im Wasserbade auf  $100^\circ$  so lange, bis die Dämpfe im Luftkühlschlauch schwach gefärbt erscheinen, was bei den angegebenen Verhältnissen nach circa 50-stündigem Erhitzen eintreten wird.

Man erhält so 50 Proc. des angewandten Camphers Camphersäure. Wreden theilt ferner mit, daß die Camphersäure durch Natriumamalgam, Zink und Schwefel u. s. w. nicht reducirt wird. Bei Einwirkung von Wasserstoffsäure entsteht Mesocamphersäure (s. u.) oder Kohlenwasserstoff  $C_9H_{14}$ . Eine bei  $0^\circ$  rauchende Jodwasserstoffsäure zersetzt die Camphersäure schon bei  $10^\circ$ .

Ann. Chem. Pharm. 1868, 323; Zeitschr. Chem. 1871, 97  
in Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 571; Chem. Centr. 1871, 597. — (2) Der Campher scheidet sich dabei als öliges Nitrat ab. vgl. diesen Bericht S. 522.

Campher-  
säure und  
Verwandten.

unter Abscheidung von Gasen. auch Phosphorsäure ein und wie schon Berthelot (2) h  $C_8H_{14}$ , womit auch Gille<sup>1</sup> stimmen. Alles scheint darauf phersäure eine Dicarbonsäure 1 Mol.  $H_2O$  abspaltet. Läßt 1 Mol. Camphersäure in Gegenwart einwirken, so erhält man bei Krystalle, wahrscheinlich  $C_{10}$  langsam in Brom und Campher verläuft die Reaction bei Abkühlung hält man in diesem Falle  $M. C_{10}H_{18}BrO_2$ . Zur Darstellung 12 g geschmolzenes Campher in nem Brom 3 Stunden lang stehen Product mit Aether und krystallisiert weißes Pulver (je 4 bis 5 g Bromcamphersäureanhydrid ist als Camphersäureanhydrid; es starkem Alkohol in kleinen Mengen gesetzt wird. In 60 procentiger 60° unzersetzt. Es ist leicht krystallisiert beim freiwilligen Verdampfen sichtigen Prismen aus. Beim Erhitzen es sich schon; dabei sublimirt Gemenge von Zink und Eisen, das gebromte Anhydrid; mit der unten beschriebene Säurechlorid ist bei gewöhnlichem Anhydrid besitzt nicht die charakteristische Verbindbarkeit mit

(1) Gmelin's Handbuch 7, .  
f. 1869, 535.

beim Behandeln mit Wasser oder Alkohol das Br gegen  $\Theta\text{H}$  resp.  $\Theta\text{C}_2\text{H}_5$  aus. Durch überschüssiges Brom konnte aus Camphersäureanhydrid kein Dibromproduct gewonnen werden; es entstand dabei nur das Monobromanhydrid neben öligen Zersetzungsproducten. — Kocht man das Bromcamphersäureanhydrid mit Wasser am Rückflusskühler, so setzen sich bei nachherigem Erkalten fadenartige, salmiakähnliche, oft zolllange Krystalle von *Oxycamphersäureanhydrid* (*Camphansäure*)  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\Theta_4$  ab. Enthielt das gebromte Anhydrid Camphersäureanhydrid, so ist das entstandene Product camphersäurehaltig und man bindet es dann an Bleioxyd, wobei unlösliches camphers. Blei zurückbleibt. Die Lösung des Bleisalzes der Oxysäure zerlegt man mit Schwefelsäure, da Schwefelwasserstoff nicht alles Blei ausscheidet. Das Oxycamphersäureanhydrid fängt bereits bei  $110^\circ$  an zu sublimiren, schmilzt bei  $201^\circ$  und zersetzt sich bei anhaltendem Erhitzen auf  $200^\circ$ . Es ist in Aether und Weingeist löslich. Aus der heiss gesättigten wässerigen Lösung scheidet es sich zunächst ölig ab. Aus Wasser krystallisirt es mit 1 und mit 2 Mol.  $\text{H}_2\Theta$ . Die Krystalle verwittern an der Luft und verlieren über Schwefelsäure im Vacuum alles Wasser. Das Anhydrid bildet *Salze*, die sämmtlich (mit Ausnahme des Natriumsalzes) krystallisiren und in Wasser löslich sind; das *Bleisalz* ist übrigens selbst in kochendem Wasser schwer löslich. Das *Kupfersalz* besitzt eine mittlere Löslichkeit. Das *Baryum-* und *Silbersalz* zersetzen sich beim Kochen mit Wasser, indem dabei ein flüchtiges Oel entweicht und kohlen. Baryum resp. metallisches Silber hinterbleibt. Das *Cadmiumsalz*  $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\Theta_4)_2\text{Cd} + 3\text{H}_2\Theta$  krystallisirt in durchsichtigen Prismen, die bei  $100^\circ$  getrocknet wasserfrei sind. Man erhält die Salze auch durch Zersetzen des Bromcamphersäureanhydrids mit Basen. Der *Aether*  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\Theta_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , erhalten durch Sättigen der Lösung des Anhydrids in absolutem Alkohol mit Salzsäure, bildet prismatische Nadeln. Er schmilzt bei  $63^\circ$  und sublimirt schon unter

Campher-  
säure und  
Verwandtes.

Er ist leicht löslich in A  
 skohlenstoff und etwas l  
 a er nicht verändert v  
 a Gew. wird er versei  
 urch Erhitzen von Bro  
 auf 150°. Das *Chlorid*  
 entsteht beim Behandeln  
 erchlorid. Es giebt mit  
 ydrid. — Beim Erhit  
 phersäureanhydrids ent  
 nphersäureanhydrid ein  
 hitzen mit Natrium auf  
 sauerstoffhaltiger Kör  
 Formel  $C_8H_{14}$  entspr  
 0); spec. Gew. bei 0°  
 inöl und Campher zugl  
 t an der Luft unter I  
 mit Chromsäuregemisc  
 $H_{14}$  zwei flüchtige Säur  
 asige) und eine nicht  
 wasserstoff entsteht beim  
 ydrids mit Wasser auf  
 sure und Kohlenoxyd  
 Erhitzen des Anhydrid  
 ec. Gew. = 1.7) auf 11  
 an je 4 g Camphersäu  
 e 8 Stunden lang auf 2  
 Zeit die gebildeten Gas  
 entstehende nicht stetig  
 r Kalk destillirt und mit  
 i jodhaltige Oel ( $C_8H_{14}$   
 wasserstoffsäure vom sp  
 der Kohlenwasserstoff  $C_8$   
 andeln mit Natrium rein  
 dampfdichte = 3.68 (ber  
 hresber. f. 1868, 495.

die irrthümliche Angabe, daß sich hierbei der Kohlenwasserstoff  $C_9H_{18}$  bilden soll. Erhitzt man 4 g Camphersäure mit 30 cbcm Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. = 2.0 so lange auf  $120^\circ$ , als noch Kohlenoxyd und Kohlensäure gebildet wird, so entsteht eine schwarze harzige Substanz, aus welcher durch Wasserdämpfe ein unstät siedendes, jodhaltiges Oel abdestillirt werden kann. Wohl dieselbe Substanz haben Fittig und Tollens (1) beim Behandeln von Camphersäure mit Jodphosphor erhalten. Das mit Kalk behandelte Oel erwies sich nach dem Reinigen mit Natrium als der Kohlenwasserstoff  $C_8H_{16}$ . Siedep.  $117$  bis  $120^\circ$ ; Dampfdichte = 3.80 (ber. 3.97). Den Grenzkohlenwasserstoff  $C_8H_{18}$  hat schon Berthelot (2) durch Erhitzen von Camphersäure mit Jodwasserstoffsäure erhalten. — Eine fünfte isomere Camphersäure, die *Mesocamphersäure*  $C_{10}H_{18}O_4$ , hat Wreden durch 30 stündiges Erhitzen von je 5 g Rechtscamphersäure mit 30 cbcm Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. = 1.6 auf  $150$  bis  $160^\circ$  dargestellt. Beim Erkalten scheidet sich die neue Säure mit unveränderter Camphersäure verunreinigt als geschmolzene Masse aus. In den Röhren ist kein Gasdruck. Durch fractionirte Krystallisation bei gewöhnlicher Temperatur aus Wasser kann man die schwerer lösliche Camphersäure entfernen, was übrigens eine langwierige Operation ist. Dieselbe Säure erhält man durch 30 stündiges Erhitzen von je 5 g Rechtscamphersäure mit 20 cbcm bei  $0^\circ$  rauchender Salzsäure auf  $140^\circ$ . Sie ist optisch inactiv. In reinem Zustande krystallisirt sie aus Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in verfilzten weichen matten Nadeln, welche bisweilen zu Warzen vereinigt sind und kein Krystallwasser enthalten. Aus Alkohol und Aether scheidet sie sich als allmähig erstarrendes Oel ab. Schmelzp.  $113^\circ$ . Sie geht nicht so leicht in Anhydrid über wie gewöhnliche

Camphersäure und  
Verwandtes.

(1) Jahresber. f. 1864, 587. — (2) Jahresber. f. 1869, 326.

ersäure und  
unverändert  
abei in Anh,  
mit Schw  
lfosäure mi  
nphersäure.  
limat vom

Das *Ammonium*  
e Masse vo  
 $\text{H}_4\text{Ga}$  enthi  
en. Durch  
esser aus w  
dliches Koc  
gen Lösung  
zeit und den  
ersäure an,  
; von Jodwa  
re wird zuw  
und dann  
sichtigem O  
en Röhren  
Kachler (  
n Mutterlau  
as Campher  
oft so reichl  
und schließ  
en und Un  
erhält man c  
ennt, in w  
langsamem  
sglänzenden

Ann. Chem. Ph  
50, 281; V  
Chem. 1871, 4  
389; Chem. 8

abgepressten Mutterlaugen sowohl, als auch aus den <sup>Camphoronsäure.</sup> manchmal gar nicht zum Krystallisiren zu bringenden syrup- und terpentinartigen Massen von der Oxydation des Camphers läßt sich die Camphoronsäure am besten abscheiden durch Neutralisiren mit Ammoniak und Zusatz von Chlorbaryum, wobei in der Kälte kein Niederschlag entsteht, aber beim Erhitzen zum Sieden sich unlösliches camphorons. Baryum abscheidet. Daraus erhält man die Säure durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether. Die krystallisirte Camphoronsäure  $C_9H_{12}O_5 + H_2O$  verliert ihr Krystallwasser noch nicht bei  $100^\circ$ , aber beim Schmelzen, das bei etwa  $110^\circ$  beginnt. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, Weingeist und Aether, kaum in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Sie reducirt Silberlösung oder Trommer'sche Kupferlösung nicht. Die wasserfreie Säure schmilzt bei  $115^\circ$  und destillirt unzersetzt. Die *Alkalisalze* sind äußerst löslich. Das *Ammoniumsalz* bildet wawellitartige Krystalle, die schon bei  $100^\circ$  Ammoniak und Wasser verlieren und im Vacuum getrocknet der Formel  $C_9H_{10}(NH_4)_2O_5 + H_2O$  entsprechen. Das durch Sättigen der Säure mit Baryumcarbonat erhaltene *Baryumsalz*  $C_9H_{10}BaO_5$  (bei  $170^\circ$  getrocknet) trocknet im Vacuum zu einer krystallinischen Masse ein. Das durch Versetzen der Lösung des Ammoniumsalzes mit Chlorbaryum und Erhitzen zum Sieden erhaltene *Baryumsalz*  $(C_9H_9O_5)_2Ba_3 + 2H_2O$  (bei  $100^\circ$  getrocknet) ist ein in siedendem Wasser fast unlösliches bei Gegenwart von Salmiak etwas lösliches weißes krystallinisches schweres Pulver. Das *Calciumsalz*  $(C_9H_9O_5)_2Ca_3 + 4H_2O$  (bei  $100^\circ$  getrocknet), erhalten durch Sättigen einer siedenden Säurelösung mit Calciumcarbonat, krystallisirt beim Erkalten der Lösung in Nadeln, die nicht allzu löslich in kaltem Wasser sind und beim Erhitzen auf  $320^\circ$  alles Krystallwasser verlieren. — Das *Zinksalz*  $C_9H_{10}ZnO_5 + H_2O$  (bei  $178^\circ$  getrocknet) wird durch Sättigen der Säure mit Zinkcarbonat erhalten und krystallisirt erst aus der bis zum dünnen Syrup einge-



1. Lösung in kleinen büschelförmigen durch Weingeist porcellanen Gefäßen.

Die letzten Antheile des Salzes lösen sich erst bei einer Temperatur, die über 145° C. zu steigen beginnt. Wird die Lösung im Wasserbade auf 145° C. erhitzt, so scheidet sich ein weißes Pulver aus, das sich beim Erhitzen vollständig auflöst. Aus der von diesem Pulver abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Erhitzen ein weißes krystallinisches Pulver ab, welches sich in Essigsäure auflöst. Blei in der Lösung durch einen weißlichen, flockigen Niederschlag, der sich beim Erhitzen zu zersetzen scheint und nicht in Wasser auflöst. Das *Silbersalz*, das auf einer Lösung des Ammoniaksalzes durch Zugabe von Silbernitrat entsteht, ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Bei Auswaschen, ist ziemlich leicht löslich. Beim Trocknen in höherer Temperatur zerfällt es. Bei der Analyse Zahlen, die mit der Formel  $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{Ag}_3\text{O}_5$  übereinstimmen. Das *Quecksilbersalz*,  $\text{C}_2\text{H}_{11}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}_5$ , erhalten durch Einwirkung von Wasserstoff in eine gesättigte Lösung. Beim Erhitzen Abscheiden mit Wasser und Erhitzen ohne Verlust allzulange fortzusetzen. Ein farbloses bei 302° siedendes Öl, welches an Bernstein säureäthers erinnert. Beim Erhitzen eines Gemisches von campherhaltiger Flüssigkeit entsteht eine nach der Rectification bei 115° siedende Flüssigkeit mit der Formel  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$  übereinstimmend. Ber. 3.69 und 3.74, ber. 3.86. Bei Einwirkung von Wasserstoff bildet sich ein bei 155 bis 160° nach der



Werden gleiche Moleküle von lufttrockener Camphoronsäure ( $C_9H_{11}O_5 + H_2O$ ) und Brom 2 Stunden lang auf  $130^\circ$  erhitzt, so wird Bromwasserstoff und *Oxycamphoronsäure*  $C_9H_9O_5$  gebildet. Bei Behandlung des Productes mit Wasser bleibt eine geringe Menge eines schweren gelblichen harzartig erstarrenden Oeles zurück, und aus der davon abfiltrirten mit Kohle entfärbten Flüssigkeit krystallisirt nach dem Einengen die Oxycamphoronsäure in sehr rein ausgebildeten grossen Prismen. Durch Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure entstehen meistens einzelne sehr gut ausgebildete Krystalle, deren Kantenlänge oft bis zu 25 mm beträgt. Nach Messungen von Ditscheiner gehören sie dem monoklinen System an.  $a$  (Klinodiag.) :  $b$  (Orthod.) :  $c = 1.49418 : 1 : 0.98075$ . Neigung von  $a$  zu  $c = 86^\circ 50'$ . Combin. :  $\infty P. (\infty P \infty)$ .  $\infty P \infty, 0 P. + P \infty. - \frac{2}{5} P \infty$ . Es ist der Winkel von  $\infty P : \infty P = 67^\circ 40'$ ;  $\infty P \infty : \infty P = 56^\circ 9'$ ;  $\infty P \infty : 0 P = 93^\circ 10'$ ;  $0 P : P \infty = 34^\circ 13'$ ;  $\infty P : 0 P = 92^\circ 0'$ ;  $\infty P \infty : P \infty = 58^\circ 50'$ ;  $\infty P : (\infty P \infty) = 33^\circ 59'$ ;  $\infty P \infty : - \frac{2}{5} P \infty = 107^\circ 31' - \frac{2}{5} P \infty : \infty P = 80^\circ 29'$ . Die Oxycamphoronsäure besitzt einen angenehmen und rein sauren Geschmack. Sie ist in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich und wird der wässerigen Lösung beim Schütteln mit Aether vollkommen entzogen. Die aus Wasser krystallisirte Säure enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei  $100^\circ$  vollständig entweicht; dabei wird sie matt porcellanartig. Die wasserfreie Säure schmilzt bei  $210^\circ$ , läßt sich unverändert destilliren und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Das *saure Kaliumsalz*  $C_9H_{11}KO_5 + H_2O$  (bei  $100^\circ$  getrocknet) scheidet sich bei passender Concentration der Lösung in kleinen glänzenden Krystallen aus. Das *neutrale Kaliumsalz*  $C_9H_{10}K_2O_5$  (bei  $130^\circ$  getrocknet) trocknet im Vacuum zu einer gummiartigen sehr hygroskopischen Masse ein. Das *Calciumsalz*  $C_9H_{10}CaO_5$  (bei  $220^\circ$  getrocknet), erhalten durch Sättigen der Säure mit Calciumcarbonat, trocknet

um zu glasartigen Stücken ein, reißes nicht sehr hygroskopische *ryumsalz*  $C_9H_{10}BaO_6 + H_2O$  (be durch Erhitzen der mit Ammo der Säure mit Chlorbaryum; es de Blättchen. Das *Bleisalz* ( $C_9H_9O^0$  getrocknet) ist ein weißer essigs. Blei in der Lösung der *Salz*  $C_9H_{10}Ag_2O_6$  ist in Wasser zu sich beim Auswaschen und Trockn färbt, etwas zu zersetzen. Auch keine anderen Salze, in welchen einem Mol. der Säure durch Met werden. — Die Oxycamphorons krystallwasserhaltigen Camphoro



wasserfreie Camphoronsäure mit Brom bildet sich ein brauner Syrup, in Wasser gelöst und abgedampft unter wieder die frühere Camphoronsäure wirkt Brom auf Camphoronsäure, in der Theil verwandelt sich in eine Masse. Auch auf Oxycamphoron bei  $150^0$  nicht ein. Mit schmelzen sich die Oxycamphoronsäure wie die Säuren werden durch Salpetersäure beim Kochen fast nicht angegriffen, durch Natron oder Behandlung mit Natrium nicht verändert. — Die Camphoronsäure ist das Condensationsproduct der Camphersäure und wird mit Salpetersäure so lange gekocht, bis keine Camphersäure mehr auskristallisiert. (Schwanert (1))

von Camphoronsäure und Camphersäure, die sich beide durch ihre Baryumsalze, Sättigen mit Ammoniak und Erhitzen der mit Chlorbaryum versetzten Flüssigkeit zum Sieden [s. o.] trennen lassen.

E. Carstanjen und A. Schertel (1) haben die  $\alpha$ -Naphthylcarbonsäure  $C_{10}H_7.CO_2H$  mit übermangans. Kalium oxydirt. Wird 1 Th. der nach Merz und Weith dargestellten  $\alpha$ -Naphthylcarbonsäure mit 3 Th. übermangans. Kalium in einen Kolben gebracht und mit Wasser zu einem dünnen Brei geschüttelt, so beginnt nach 10 Minuten die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur von selbst und man muß zu starker Erhitzung durch Eintauchen in kaltes Wasser vorbeugen. Nach Beendigung der Reaction wird die wasserhelle alkalische Flüssigkeit abfiltrirt und mit Salzsäure versetzt, worauf sich wenig einer sehr schwer löslichen bei  $156^\circ$  schmelzenden Säure abscheidet. Durch Verdampfen der salzs. Lösung und Ausziehen des Rückstandes mit Aether erhält man nach dem Abdestilliren desselben eine erhebliche Menge eines nicht krystallisirbaren sauren Syrups, dessen wässerige Lösung mit essigs. Blei einen voluminösen Niederschlag giebt. Nach Zersetzung desselben durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen erhält man eine in Wasser leicht lösliche, in feinen Nadeln krystallisirende Säure, welche ein ebenfalls leicht lösliches Kaliumsalz, dagegen ein fast unlösliches flockiges Baryumsalz und Bleisalz liefert.

$\alpha$ -Naphthyl-  
carbonsäure,  
Oxydation.

Fr. Schulze (2) erhielt durch Oxydation von Kohle mit Uebermangansäure in alkalischer Lösung neben Oxalsäure (3) und anderen nicht näher untersuchten Säuren Mellithsäure. Diese Versuche wurden mit reiner (im Chlorstrom geglühter) Holzkohle, mit Graphit, sowie mit solcher Kohle, die durch Glühen von Weinstein oder durch Reduc-

Mellithsäure.

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 49; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 568; Bull. soc. chim. [2] 18, 388. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 802 u. 806. — (3) Jahresber. f. 1870, 648.

## e mit Phot

hat bei e  
*mellithodur*  
 von zwei i  
 Umständer  
 Trennung  
 esten. Die  
 wefelsäure  
 t Aether e  
 it kaltem  
 ibenden Tr  
 isucker gef  
 zersetzt w  
 rt. Nach  
 Brei von  
 Die Mutter  
 peration na  
 mehrere Ma  
 aryum nich  
 bläge enth  
 die Melloq  
 einigt. Zur  
 leung mit f  
 äfst die Fl  
 lie *Melloph*  
 n kann, da  
 blumenartig  
 e sie gesch  
 den; der  
*behnitsäure*,  
 belich in V

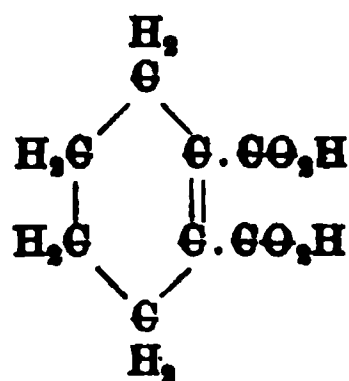
der concentrirten Lösung in sehr großen, aber undeutlich ausgebildeten und zu Gruppen vereinigten Prismen, welche Aehnlichkeit mit dem Minerale Prehnit besitzen. Die Krystalle besitzen die Zusammensetzung  $C_8H_2(COOH)_4 + 2H_2O$ . Beim Erhitzen verlieren dieselben erst das Krystallwasser und schmelzen dann bei 237 bis 250° unter Anhydridbildung. Die geschmolzene Masse erstarrt schnell bei 220° zu salmiakähnlichen Krystallen und schmilzt dann von Neuem bei 239°. Mit Chlorbaryum giebt die wässrige Lösung einen Niederschlag von kleinen oktaëdrischen Krystallen, welche die Zusammensetzung  $(C_{10}H_8O_8)_2Ba + 3H_2O$  oder  $+ 4H_2O$  haben. Der *Methyläther* der Prehnitsäure krystallisirt in kleinen, dicken, concentrisch gruppirten Prismen, die unzersetzt sublimiren, bei 104 bis 108° schmelzen und bei 81 bis 70° erstarren. Natriumamalgam verwandelt die Säure in die syrupartige *Hydroprehnitsäure*, welche beim Erhitzen Isophthalsäure neben zurückgebildeter Prehnitsäure liefert. — Die *Mellophansäure* ist die dritte Tetracarbonsäure des Benzols. Sie ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen, undeutlich ausgebildeten und zu Krusten vereinigten Krystallen, welche kein Krystallwasser enthalten. Aus einer salzsäurehaltigen Flüssigkeit scheidet sie sich in zusammengehäuften feinen Prismen aus. Die Säure fängt bei 215° an zusammenzusintern, ist bei 238° unter Anhydridbildung vollständig geschmolzen, erstarrt dann beim Abkühlen schnell in Form von Eisblumen, die nach kurzer Zeit durch Sprünge wieder unkenntlich werden, und schmilzt in diesem Zustande bei 164°. Chlorbaryum fällt die Lösung nicht. — Die *Prehnomsäure*  $C_{10}H_8O_8$ , die früher (1) mit der falschen Formel  $C_{12}H_{12}O_{12}$  als *Mesohydromellithsäure* beschrieben wurde, wird in wechselnden Mengen erhalten, weil sie durch Schwefelsäure beim Erhitzen in Prehnitsäure verwandelt

Aus Mellith-  
säure darge-  
stellte Säuren.

(1) Jahresber. f. 1870, 704.



Säure von der Zusammensetzung der *Tetrahydrophthalsäure*. Aus Mellithsäure dargestellte Säuren. Es destillirt dabei ein Oel über, welches in weissen blätterigen Massen erstarrt und die Zusammensetzung  $C_8H_8O_3$  besitzt, also das Anhydrid der Säure ist. Dieses Anhydrid schmilzt bei  $68^\circ$  und destillirt in kleineren Mengen unverändert über, in Wasser ist es unlöslich, in Aether leicht löslich und krystallisirt beim Verdunsten desselben in harten glänzenden Blättern. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich bei gelindem Erwärmen, Wasser fällt daraus das unveränderte Anhydrid in grossen Blättern. Bei stärkerem Erhitzen tritt Gasentwicklung ein, und die Substanz wird allmählig ganz zerstört, ohne dafs sich Phtalsäure oder Benzoësäure bildete. Beim Kochen mit Wasser geht das Anhydrid in die leicht lösliche Säure über, die in Blättern krystallisirt, bei  $96^\circ$  schmilzt und dabei wieder in das Anhydrid verwandelt wird. Die Säure ist zweibasisch. Dafs die Tetrahydrophthalsäure noch zur Benzolgruppe gehört, geht aus ihrem Verhalten gegen Reductionsmittel hervor, da Natriumamalgam sowie Jodwasserstoff nur zwei Wasserstoffatome hinzufügen. Erhitzt man die Tetrahydrophthalsäure mit destillirter Jodwasserstoffsäure auf  $230^\circ$ , so erhält man eine in Wasser ziemlich schwer lösliche, in undeutlichen, kleinen, harten Krystallen sich abscheidende Säure von der Zusammensetzung  $C_8H_{12}O_4$  die *Hexahydrophthalsäure*. Sie schmilzt bei  $203$  bis  $205^\circ$  und erstarrt in Nadeln. Sie ist zweibasisch. Das *Bleisalz*  $C_8H_{10}O_4 \cdot Pb + H_2O$  krystallisirt. B a y e r stellt für Tetrahydrophthalsäure die Constitutionsformel :



auf; damit steht ihr Verhalten gegen Brom in vollständiger Uebereinstimmung. Bringt man 2 Atome Brom zu der



wässrigen Lösung der Tetrahydrophthalat man eine Flüssigkeit, die beim Verdunsten saure weiße harte Krusten von *Brom*  $C_8H_{10}Br(\Theta H)\Theta_4$  liefert. Sie ist in Wasser und sehr leicht zersetzbar. Beim Erwärmen giebt sie Brombaryum und das *Brom* neue Säure, der *Tartrophthaltsäure*  $C_8H_{10}(\Theta H)\Theta_4$  ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert in sehr großen, schön ausgebildeten Prismen bei höherer Temperatur unter Zurücklassung des Rückstandes. Das syrupartige Destillat hat einen eigenthümlichen Geruch nach wasserstoffähnlich und enthält unter anderem auch unveränderte Säure. Die Säure ist zweibasisch. Das *Brom* setzt sich in der Kälte in dünnen Blättchen, in körnigen Prismen ab. Das *Brom* salz  $C_8H_{10}Br(\Theta H)\Theta_4$  krystallisiert in concentrisch vereinigten feinen Wasser sehr schwer löslich sind.

Sulfo-  
säuren.  
Schwefel-  
säurederivate.

H. Kämmerer (1) machte vorläufig über das Verhalten einiger Halogenverbindungen des Schwefels. Silber. Jodoform, Monochloressigsäure, Äthyl setzen sich mit in Wasser gelöstem Silber ohne Bildung von Nebenproducten um. Man erhält man, nachdem dasselbe verschwunden ist, ein silbernes Silber durch Schwefelwasserstoff, welches durch Kohlensäure entfernt worden ist, man sättigt mit Baryumcarbonat und Einengen unter dem Mikroskope in charakteristisch erscheinendes Salz, das die große Beständigkeit als Oxydationsmittel mit den Salzen der Metalle gemein hat, in seiner Zusammensetzung je dem methintrisulfons. Baryum übereinzustimmen.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 219; im A. 1871, 268.

Werden 2 Mol. *Monochloressigsäure* mit 1 Mol. schwefels. Silber und der passenden Menge von Wasser am Rückflusskühler erhitzt, so verschwindet nach etwa 24 Stunden alles Silber aus der Lösung, die dann nur noch sehr geringe Mengen von Schwefelsäure enthält, ohne daß die Bildung von Essigsäure dabei nachgewiesen werden könnte. Das Baryumsalz der entstandenen Säure erleidet beim Eindampfen seiner Lösung partielle Zersetzung unter Gelbfärbung und Bildung von kohlen. Baryum. Es krystallisiert in Tafeln und enthält reichlich Schwefel. Durch Fällen der Lösung mit Alkohol läßt sich dagegen das Baryum- und das Natriumsalz, wie es scheint, im unzersetzten Zustande erhalten. Das Blei-, Kupfer- und Silbersalz zersetzt sich beim Stehen oder gelindem Erwärmen rasch unter Bildung von Schwefelmetall. — *Monochlorbenzoesäure* ging auch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre mit schwefels. Silber keine Umsetzung ein. — *Jodäthyl* reagiert leicht auf schwefels. Silber und liefert ein leicht zu isolirendes Product.

E. Erlenmeyer (1) theilt mit, daß durch Vereinigung von Propylenoxyd (methylyrtem Aethylenoxyd) mit saurem schweflgs. Alkali eine methylyrte Isäthionsäure resp. ein Salz derselben entsteht (2).

Methylyrte  
Isäthionsäure.

R. Messel (3) erhielt durch mehrstündiges Kochen von Maleinsäure mit einer Lösung von neutralem schweflgs. Kalium *saures sulfomaleins. Kalium*  $C_4H_4SO_7 \cdot K_2 + 2H_2O$ , das sich beim Erkalten der Lösung in farblosen großen, leidlich gut ausgebildeten, doch nicht meßbaren Krystallen ausscheidet. Durch Neutralisiren desselben mit Kaliumcarbonat und langsames Verdunsten der Lösung an der Luft werden durchsichtige Krystalle des *neutralen sulfomaleins. Kaliums*  $C_4H_4SO_7 \cdot K_2 + H_2O$  erhalten. Beim Zusammen-

Sulfomaleinsäure.

(1) Ann. Chem. Pharm. 153, 260; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 278; Chem. Centr. 1871, 390; Bull. soc. chim. [2] 13, 105. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 593. — (3) Ann. Chem. Pharm. 153, 15.

Sulfomaleinsäure.

bringen des direct erhaltenen sauren Kaliumsalzes mit einer Bleizuckerlösung entsteht ein gelblichweißer schwerer Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch wird. Durch Zerlegen dieses Niederschlages mit Schwefelwasserstoff wurde nicht die freie Sulfomaleinsäure, sondern ein *saures sulfomaleins. Kalium*  $C_4H_5SO_7 \cdot K$  erhalten, das sich beim Ueberschichten der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit mit Weingeist bald in durchsichtigen Krystallen abscheidet. Wird es erhitzt, so bläht es sich wie Schwefelcyanquecksilber zu einer sehr voluminösen Masse auf. Dieses Salz liefert beim Fällen mit Bleizuckerlösung einen voluminösen weißen Niederschlag von *neutralem sulfomaleins. Blei*  $(C_4H_5SO_7)_2Pb_3$  (bei  $150^\circ$  getrocknet), der beim Stehen oder Kochen krystallinisch wird. Es ist in Wasser wenig löslich, leicht in Essigsäure. Baryumsalze erzeugen in den Lösungen der sulfomaleins. Salze einen weißen pulverigen Niederschlag, welcher in kaltem Wasser wenig, reichlicher in heißem löslich ist und bei  $130^\circ$  getrocknet der Formel  $(C_4H_5SO_7)_2Ba_3$  entspricht. Kohlens. Calcium sättigt die freie Sulfomaleinsäure nicht vollständig; es resultirt hierbei eine sauer reagirende Flüssigkeit, welche nach dem Eindampfen selbst bei längerem Stehen nicht krystallisirt, sondern (besonders leicht in dünner Schicht) als feste durchsichtige Masse erstarrt. Durch Weingeist wird ein Salz in verdünnter Lösung als Pulver, welches leicht wieder zusammenklebt, in concentrirter Lösung als Syrup gefällt. Es ist dies jedenfalls ein Salz mit 2 Aeq. Calcium, wie es die Sulfobernsteinsäure unter gleichen Bedingungen auch liefert. Ein neutral reagirendes *Calciumsalz*  $(C_4H_5SO_7)_2Ca_3 + x H_2O$  kann aus diesem sauren Salz durch Neutralisiren mit Kalkmilch und Behandeln mit Kohlensäure erhalten werden. Die concentrirte Lösung dieses Salzes erstarrte nach mehrwöchentlichem Stehen plötzlich zu einer festen Krystallmasse. Das *sulfomaleins. Silber*  $C_4H_5SO_7 \cdot Ag_3$  ist ein schwerer, in kaltem Wasser etwas, reichlich in heißem Wasser löslicher Niederschlag,

der sich nicht bei  $100^{\circ}$  zersetzt, sich in Salpetersäure leicht löst und aus dieser Lösung durch Ammoniak nicht wieder ausgefällt wird, also in salpeters. Ammoniak löslich ist. Die freie *Sulfomaleinsäure* erhält man durch Zerlegung des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff. Aus der concentrirten Lösung setzen sich bei längerem Stehen im Vacuum undeutliche Krystalle ab. Beim Schmelzen der Sulfomaleinsäure mit Kali entsteht neben schweflgs. Kalium nur Fumarsäure. Nach der Methode von Fehling (1) dargestellte Sulfobernsteinsäure (2) erwies sich als identisch mit der Sulfomaleinsäure und der von Credner (3) beschriebenen Sulfofumarsäure.

Th. Wieland (4) fand, daß die drei isomeren Brenz-citronensäuren  $C_6H_8O_4$  sich mit schweflgs. Alkalien vereinigen. Wird neutrales schweflgs. Kalium mit *Itaconsäure* in mäßig concentrirter Lösung einige Stunden lang gekocht, so entsteht *brenzweinsulfos. Kalium*, das durch Abdampfen syrupartig, durch Füllen mit Alkohol gummiartig erhalten wird. Seine Lösung giebt mit Baryum oder Bleiacetat amorphe kleisterartige Niederschläge, die zu glasigen Massen eintrocknen. Eisen-, Kupfer-, Quecksilber-

Brenzwein-  
sulfosäure.

(1) Ann. Chem. Pharm. 33, 285 u. 40, 203. — (2) Zur Prüfung, ob die beim Schmelzen der Sulfosäure mit Kali gebildete Fumarsäure als secundäres Zersetzungsproduct der zuerst entstandenen Aepfelsäure auftritt, kochte Messel sulfobernsteins. Kalium längere Zeit mit möglichst concentrirter Kalilauge. Die Flüssigkeit entwickelte auf Zusatz von Schwefelsäure schweflige Säure. Sie wurde stark eingeengt und mit verdünntem Weingeist ausgezogen. Nach dem Verjagen des Weingeistes wurde der Rückstand in Wasser gelöst und mit Chlorbaryum versetzt, worauf ein Niederschlag entstand, der neben Schwefelsäure Oxalsäure enthielt, während sich im Filtrat Essigsäure nachweisen ließ; beide sind wohl Zersetzungsproducte der Aepfelsäure. Das mit Chlorbaryum versetzte Filtrat schied beim Verdampfen harte gelblichweiße Krystalle von *sulfoessigs. Baryum*  $C_2H_3SO_3 \cdot Ba + H_2O$  ab. — (3) Jahresber. f. 1870, 733. — (4) Ann. Chem. Pharm. 153, 84; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 79; Chem. Centr. 1871, 129; Bull. soc. chim. [2] 15, 89.

ze fällen die Lösung des Kaliumsalzes nicht. Calcium dagegen fällt ein krystallinisches, in Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliches, unlösliches *Calciumsalz*  $(C_6H_5SO_3)_2Ca + 7H_2O$ . Es schmilzt bei  $110^\circ$  bis Mol.  $H_2O$ , enthält bei  $160^\circ$  getrocknet noch 1 Mol.  $H_2O$ , ist bei  $180^\circ$  getrocknet und zersetzt sich bei 190 bis  $200^\circ$ . Daraus die durch Zersetzen mit Oxalsäure darzustellen, insofern neben freier Oxalsäure Kalk in Lösung. Durch Behandeln des Calciumsalzes mit verdünntem Salpetersäure und Schwefelsäure und Verdampfen wurde die rohe Brenzweinsulfosäure in ungebildeten Krystallen erhalten, deren vollständige Reinigung nicht gelang. Bei theilweiser Neutralisation mit Kaliumcarbonat oder Ammoniak entstehen krystallisirende saure Salze, die in Wasser und dünnem Alkohol schwieriger und in starkem Alkohol löslich sind. Bei Einwirkung von Kaliumacetat- und Mesaconsäure entstehen Sulfosäuren, die untersucht wurden, mit der beschriebenen Brenzweinsulfosäure in ihren Eigenschaften übereinstimmen. Sie schmelzen mit Kali liefern alle drei Säuren neben Kalium eine Säure  $C_6H_5SO_3$ , die mit der *Oxy-Weinsäure* von Simpson (1) identisch zu sein scheint. Sie bilden kleine Krystalle, die in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether schwer löslich sind. Die neutraler Lösung durch Kupfersalze in mäßigem Grade gefällt. Das *Silbersalz*  $C_6H_5SO_3 \cdot Ag + 7H_2O$  verliert sein Krystallwasser bei  $65^\circ$  und zersetzt sich bei  $100^\circ$ .

Der (2) theilte Weiteres mit über die *Aceton-Weinsäure*  $H_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_3H$  (3). Sie wurde aus dem

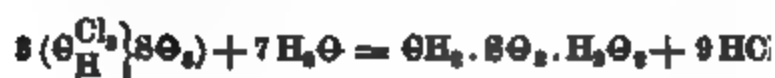
er. f. 1864, 394. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 517; Ber. Chem. 1871, 568; Chem. Centr. 1871, 468; Bull. 1871, 106. — (3) Jahresber. f. 1870, 731.

in früher beschriebener Weise dargestellten Kaliumsalz <sup>Acetonsulfosäure.</sup> durch genaue Zersetzung mittelst verdünnter Schwefelsäure abgeschieden und mit Alkohol extrahirt. Die so erhaltene rohe Säure wurde durch Eindampfen auf dem Wasserbad von Alkohol befreit, mit reinem Bleioxyd neutralisirt und durch Zersetzung des sehr löslichen Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff in reinem Zustande gewonnen. Sie bildet einen farblosen, nicht krystallisirbaren Syrup. Das *Baryumsalz*  $(C_8H_5SO_4)_2Ba + H_2O$  krystallisirt in farblosen glänzenden Blättchen. Das lufttrockene Salz verliert einen Theil seines Wassers über Schwefelsäure und alles Wasser bei  $100^\circ$ . Das *Bleisalz*  $(C_8H_5SO_4)_2Pb + H_2O$  krystallisirt in farblosen, sehr leicht löslichen Blättchen. Es reagirt sauer. Bei  $140^\circ$  schmilzt es, beim Erhitzen auf  $170^\circ$  wird es zersetzt. Gefälltes Quecksilberoxyd wird leicht von Acetonsulfosäure zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst. Beim Erwärmen erfolgt eine Abscheidung von farblosen, in Wasser ganz unlöslichen Blättchen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit lassen sich keine Krystalle gewinnen. Das *Kupfersalz*  $3[(C_8H_5SO_4)_2Cu] + 4H_2O$  bildet bläulichgrüne, leicht lösliche Blättchen. Es reagirt sauer. Alle Salze sind in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht löslich und schwierig krystallisirbar. Concentrirte Kalilauge wirkt nicht auf die Acetonsulfosäure zersetzend ein. — Wird acetonsulfos. Kalium mit reinem Cyankalium in einer Retorte erhitzt, so sublimirt eine leicht flüchtige Verbindung an die Wandung des Retortenhalses. Dieselbe ist schön krystallisirt, in Alkohol und Aether unlöslich, in Wasser löslich. Der Stickstoffgehalt entsprach nahezu der Formel  $CH_3 - C\Theta - CH_2 - CN$ .

Erhitzt man nach N. Jazukowitsch (1) gleiche <sup>Mono-, di- und trichlor-methyl-schweflgs. Kalium gegen Aetkalk.</sup> Gewichtsmengen von trichlormethylschweflgs. Kalium und

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 235; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 500; Bull. soc. chim. [2] 18, 104.

festem Aetzkali mit so viel Wasser, daß es in zugeschmolzenen Röhren auf 100 bis 110° nach einigen Stunden ein flockiger Niederschlag. dreimaligem Umkrystallisiren als Kruste analysirt. Analyse führte zu der Formel:  $C_6H_5SO_3H$ . seine Bildung giebt Jazukowitsch die



Auch bei der Darstellung des trichloro Kaliums aus dem Chlorid dieser Säure mit Kalilauge bildet sich etwas dieses Salzes auch aus mono- und dichlormethylschwefelsäure. wurde von schwach gelblicher Farbe es ist sehr schwer löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol, enthält kein Krystallwasser wird bei 150° noch nicht zersetzt, verkohlet beim Erhitzen. Chlorbaryum fällt sofort aus der neutralen Lösung Baryumsulfat  $C_6H_5SO_3H$  scheint in freiem Zustande zu existiren, wenigstens gaben alle Versuche keine Zersetzungsproducte, wie Kohlenoxyd und

H. E. Armstrong (1) hat durch Einwirkung von Schwefelsäureoxydchlorid  $SO_2 \cdot OH \cdot Cl$  auf Brombenzol verschiedene Sulfosäuren dargestellt. — 1. Monobrombenzolsulfosäure (1 Mol.) wirkt auf Monobrombenzol mit Schwefelkohlenstoff verdünnt ist, nicht auf Entwicklung von Salzsäure ein. Nach Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs wurde mit Wasser extrahirt. Brombenzolsulfosäure als Hauptproduct erhalten. Lösung ging (dessen Baryumsalz die Formel  $(C_6H_4BrSO_3)_2Ba + 3H_2O$  besaß) während der Extraktion sich abschied, aus der durch Un-

(1) Chem. Soc. J. [2] 1871, 173; Chem. News 1871, 321; Chem. Centr. 1871, 323.

Alkohol lange, weisse, bei 168° schmelzende Nadeln von *Dibromsulfobenzid*  $(C_6H_4Br)_2SO_2$  erhalten wurden. — Auf Nitrobenzol wirkt das Oxychlorid nur langsam ein. Beim Mischen mit Wasser schied sich nur eine kleine Menge einer schwarzen theerigen Masse ab, während unreine *Nitrobenzolsulfosäure* in Lösung ging. Die gelöste Sulfosäure wurde in das Baryumsalz verwandelt. Da dieses jedoch sehr unrein war, wurde durch Uebersättigen mit Baryt und Behandeln mit Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure die *Amidobenzolsulfosäure* dargestellt. Nach Schmitt (1) ist die durch Behandlung von Nitrobenzol mit Schwefelsäure und nachherige Reduction entstehende *Amidobenzolsulfosäure*, welche mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  krystallisirt, verschieden von der aus Anilin dargestellten Sulfanilsäure, die mit 1 Mol.  $H_2O$  krystallisirt; die von Armstrong erhaltene Sulfosäure enthielt 1 Mol.  $H_2O$ , war aber viel leichter löslich als Sulfanilsäure und zeigte auch eine andere Krystallform. — Auf flüchtiges, bei 45° schmelzendes Nitrophenol wirkt Schwefelsäureoxychlorid sofort ein. Das nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibende Product löste sich ganz in Wasser und lieferte die Lösung nach successiver Behandlung mit kohlens. Blei, Schwefelwasserstoff und kohlens. Kalium und Einengen die charakteristischen gelben Nadeln des *nitrophenolsulfos. Kaliums*  $C_6H_3(NO_2) \cdot OK \cdot SO_3K + 2H_2O$ , dessen Lösung auf Zusatz von Essigsäure die hellgelben Nadeln des Salzes  $C_6H_3(NO_2) \cdot OH \cdot SO_3K$  abschied. Auch die nichtflüchtige Modification des Nitrophenols giebt mit Schwefelsäureoxychlorid eine Sulfosäure, die aber durch Wasser wieder in Schwefelsäure und Nitrophenol zersetzt wird. — Naphtalin wird durch Schwefelsäureoxychlorid heftig angegriffen, und erhält man nach Beendigung der Reaction durch Erhitzen auf 100° durch

Darstellung  
aromatischer  
Sulfosäuren  
mittels  
 $SO_2 \cdot OH \cdot Cl$ .

(1) Jahresber. f. 1859, 468.



on Wasser neben unveränderte  
welche beide Modificationen d  
enthalten scheint. Bei Einwi  
säureoxychlorid auf 1 Mol. Naph  
*indisulfosäure*.

Ascher und V. Meyer (1) ha  
Phenylschwefelsäure, welche S  
ng der Diazoverbindung  $C_6H_5N$   
nd als isomer mit der gewöhn  
trachtete, mit letzterer völlig  
als scheidet sich beim Erkalten  
olischen Lösung in voluminöser  
geren Verweilen in der Mutterl

Bei langsamem Krystallisiren  
ösung bildet es feine, dicht ve  
e ferner noch dargestellt das C  
 $(C_6H_5SO_2.NH_2)$  und das *Anilid*  $C_6$   
terem lösen 1000 Theile Wasser  
unten Verbindungen der Sch  
mit den entsprechenden aus ge  
e dargestellten verglichen und  
ge Identität beider Säuren.

Wölz (3) hat auf Veranlassung  
von Garrick (4) bezüglich  
benzolsulfosäure beim Schmelzen  
gefunden, daß hierbei Resorcin  
n des isobrombenzolsulfos. Ka  
rhielt Wölz Benzonitril und

utsch. ch. Ges. Ber. 1871, 323; Che  
chim. [2] 148, 127. — (2) Jahresb  
r. Chem. 1871, 449. — (4) Jahresb  
besondere Versuche wurde festgestellt,  
keine Spur von Resorcin oder  
diesen Bericht S. 620), und daß auch  
von Hydrochinon mit Kali dieses nicht

beide wurden durch Destillation mit Wasserdämpfen von einander getrennt.

R. Williams (1) hat durch Auflösen von Dibrom-<sup>Dibromben-  
zolsulfosäure.</sup>benzol (Schmelzp.  $89^{\circ}$ ; Siedep.  $219^{\circ}$ ) in rauchender Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser, Sättigen mit Kalk, Zersetzen des Calciumsalzes mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Alkohol Dibrombenzolsulfosäure dargestellt. Die auf diese Weise erhaltene, oder besser die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure bildet seideglänzende Nadeln, die nach und nach in große derbe Tafeln übergehen. Sie ist sehr löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol, noch weniger in Aether. Bei  $117^{\circ}$  scheint die Säure, indem sie sich bräunt, zu schmelzen. Auch Ad. Wölz (2) hat dieselbe Säure dargestellt und gefunden, daß sie mit 3 Mol.  $H_2O$  krystallisirt, von denen sie nur 2 bei  $100^{\circ}$  entläßt. Den Schmelzpunkt der 3 Mol.  $H_2O$  enthaltenden Säure fand Wölz zu  $97$  bis  $98^{\circ}$ , den Schmelzpunkt der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Säure etwas höher als Williams. Da die Angaben von Williams und von Wölz bezüglich einiger Salze dieser Dibrombenzolsulfosäure in einzelnen Punkten von einander abweichen, so mögen sie hier einander gegenübergestellt werden.

## Williams.

## Wölz.

*Kaliumsalz*

$C_6H_4Br_2SO_3 \cdot K + H_2O$ . Mit kohlens. Kalium aus dem Calciumsalz abgeschieden, bildet das Salz feine rhombische (?) leicht lösliche Nadeln, die ihr Wasser leicht verlieren.

$C_6H_4Br_2SO_3 \cdot K + H_2O$ . Aus dem Baryumsalz mit schwefels. Kalium erhalten, bildet das Salz glänzende büschelig zusammengeordnete Nadeln, die in Wasser, auch in Alkohol leicht löslich sind.

*Calciumsalz*

$(C_6H_4Br_2SO_3)_2Ca + 4 H_2O$ , aus der freien Säure und Kalk erhalten,

$(C_6H_4Br_2SO_3)_2Ca + 9 H_2O$ , aus der freien Säure mit kohlens. Cal-

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 302; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 626; Bull. soc. chim. [2] 18, 311. — (2) Zeitschr. Chem. 1871, 353; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 773; Bull. soc. chim. [2] 18, 312.

**Williams.**

sam krystallisiert ein erhalten  
in Wasser sehr zu Büscheln  
che (?) Nadeln. leicht, in Al  
Nadeln, die  
verwittern.

**Baryumsalz**

$\text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O}$ , dar- ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2\text{S}$   
stigen der Säure Weise darge  
yum, bildet feine zarten perl  
leicht lösliche, farb- kaltem Was  
Tafeln, die ihr leicht löslich  
schwefelsäure ver- tern. Ueber  
net ist es w

**Bleisalz**

$\text{Pb} + 3 \text{H}_2\text{O}$  schei- ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2\text{S}$   
stigten Lösungen det in Was  
en langen sechs- lösliche, a  
schen (?) Prismen Blättchen.  
in große derbe  
n übergehen. Es  
ist löslich als die

**iumsalz**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}$   
lange farblose Nadeln,  
verwittern (Williams)  
 $\text{Ag} + 3 \text{H}_2\text{O}$ , aus dem C  
abgeschieden, bildet du  
r lösliche Nadeln, die  
schwefelsäure verlieren (V  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2\text{SO}_3 \cdot \text{NH}_4 + x \text{H}_2\text{O}$   
Lösung in glänzenden Na  
is, so erhält man derbe s  
Wasser sehr lösliche Krysta  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2\text{SO}_3)_2\text{Cu}$ , aus den  
er erhalten, bildet glänzen  
r lösliche Blätter von der  
alz verwittert an der Luf  
variablen Mengen von Kry

stallisiren; die Bestimmungen weisen auf einen grossen Gehalt, 14 Mol., hin (Wölz). Wölz hält die beschriebene Säure nur für isomer und nicht für identisch mit der von Schmitt (1) erhaltenen Dibrombenzolsulfosäure. Wölz hat versucht, durch Schmelzen der Sulfosäure mit Kali ein dreiatomiges Phenol darzustellen, erhielt aber die dabei entstehende Verbindung in Mengen, die zur Untersuchung nicht ausreichten. Aus demselben Grunde blieben auch Versuche, durch Schmelzen der Dibrombenzolsulfosäure mit Cyankalium und Behandeln des gebildeten Benzoltricyanids mit Kali eine Benzoltricarbonsäure darzustellen, ohne bestimmtes Resultat. — Durch anhaltendes Kochen der Dibrombenzolsulfosäure mit rauchender Salpetersäure erhielt Williams *Dibromnitrobenzolsulfosäure*  $C_6H_2Br_2(NO_2)SO_3H$  als in Wasser sehr lösliche Masse. Das *Kaliumsalz*  $C_6H_2Br_2(NO_2)SO_3K + 2\frac{1}{2}H_2O$  entsteht bei Behandlung der Säure mit kohlen. Kalium oder Kalilauge (2). Es bildet farblose, kleine, in Wasser und Alkohol sehr lösliche Nadeln, welche leicht durch eine sehr geringe Menge eines in rubinrothen Nadeln krystallisirenden Salzes verunreinigt sind. Das *Baryumsalz*  $(C_6H_2Br_2(NO_2)SO_3)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$  bildet kleine Nadelanhäufungen, die von einer sehr geringen Menge eines rothgelben Salzes leicht durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser getrennt werden können. Das *Strontiumsalz*  $(C_6H_2Br_2NO_2SO_3)_2Sr + H_2O$  (?) bildet mikroskopische, sehr lösliche, farblose Krystallnadeln. Das *Kupfersalz*  $(C_6H_2Br_2(NO_2)SO_3)_2Cu + H_2O$  ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich und hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als Syrup, in dem sich nach und nach Krystallwarzen bilden. Das *Bleisalz*  $(C_6H_2Br_2NO_2SO_3)_2Pb + 2H_2O$  bildet sehr kleine, röthliche, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Dibromnitro-  
benzolsulfo-  
säure.

(1) Jahresber. f. 1861, 625. — (2) Es beeinflusst also die Nitrogruppe das Brom entweder nicht oder doch sehr wenig in der Weise, dass es sich leichter mit Metallen umsetzt.

Nitrobenzol-  
sulfosäure.

H. Rose (1) machte Mittheilung über Nitrobenzolsulfosäure (2). Zur Darstellung derselben läßt man ein Gemenge von Nitrobenzol mit etwa dem gleichen Volum rauchender Schwefelsäure (3) einige Wochen an einem warmen Orte stehen, gießt in viel Wasser ein, sättigt mit Baryt und scheidet die Säure aus dem umkrystallisirten Salz wieder ab. Ihre Lösung läßt sich unzersetzt eindampfen. Man erhält sie in blätterigen wasserhellen Massen, die über Schwefelsäure verwittern und dabei undurchsichtig weiß werden. Sie ist sehr zerfließlich, weshalb Krystallwassergehalt und Schmelzpunkt (60 bis 70°) nicht genau bestimmt werden konnten. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich, in Aether fast unlöslich; auch aus concentrirter alkoholischer Lösung wird sie durch Aether nicht ausgeschieden. Die Säure und ihre Salze schmecken intensiv bitter. Das *Baryumsalz*  $(C_6H_4(NO_2)SO_3)_2Ba + H_2O$  bildet kleine, etwas gelbliche, harte Krystalle, die sich leicht in heißem Wasser, schwer in kaltem lösen und auch in kochendem Alkohol so gut wie unlöslich sind. Es unterscheidet sich dadurch von dem von Otto und Ostrap (4) dargestellten Baryumsalz. Das *Bleisalz*  $(C_6H_4(NO_2)SO_3)_2Pb + 2H_2O$  krystallisirt in weißen grossen Warzen. Es löst sich leicht in kaltem Wasser, noch leichter in heißem, ist ziemlich löslich in kaltem Alkohol und leicht in kochendem. Durch Aether wird es aus der alkoholischen Lösung gefällt. Das *Calciumsalz* ist in heißem Wasser so leicht löslich, daß eine auf dem Wasserbade möglichst concentrirte Lösung beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt. Bei schnellem Abkühlen sehr concentrirter Lösungen krystallisirt das Salz in glänzenden Blättchen von der Zusammensetzung  $(C_6H_4(NO_2)SO_3)_2Ca$ .

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 284; im Auss. Chem. Centr. 1871, 500; Bull. soc. chim. [2] 18, 310. — (2) Jahresber. f. 1861, 626. — (3) Mit gewöhnlicher Schwefelsäure wurden keine günstigen Resultate erhalten. — (4) Jahresber. f. 1866, 570.

+ 3 H<sub>2</sub>O. Bei langsamem Abkühlen weniger concentrir- <sup>Nitrobenzol-</sup>  
ter Lösungen erhält man wasserhelle centimetergroße Pris- <sup>sulfosäure.</sup>  
men, die 2 Mol. H<sub>2</sub>O enthalten. Das Salz löst sich nicht  
schwer in kochendem Alkohol, krystallisirt daraus beim  
Erkalten und wird aus dieser Lösung durch Aether gefällt.  
Das *Kupfersalz* (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cu + 4 H<sub>2</sub>O krystallisirt  
in schwach grünlich gefärbten, ziemlich großen Prismen,  
die in Alkohol leicht löslich sind und sich in Wasser fast  
so leicht wie das Calciumsalz lösen. Das *Kaliumsalz*  
C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)SO<sub>3</sub>K ist in kaltem Wasser schwer, in heißem  
Wasser leicht löslich und krystallisirt aus concentrirter  
heißer Lösung in glänzenden Blättchen, aus verdünnterer  
beim Erkalten in Büscheln zoll langer Nadeln. In kaltem  
Alkohol ist es schwer löslich, in heißem nicht sehr leicht  
löslich. Aus alkoholischer Lösung wird es durch Aether  
gefällt. Das *Natriumsalz* krystallisirt in kleinen Blättchen,  
die in kaltem Wasser leicht, in heißem noch leichter lös-  
lich sind. In kochendem Alkohol ist es sehr leicht, in  
kaltem weit weniger leicht löslich. Beim Vermischen der  
alkoholischen Lösung mit Aether scheidet es sich nach  
einiger Zeit in schönen Krystallen aus.

O. Müller (1) hat gefunden, daß beim Erhitzen von <sup>Sulfanilsäure.</sup>  
Sulfanilsäure neben viel Kohle und Strömen von schwef-  
liger Säure schwefels. und schweflgs. Anilin gebildet  
werden.

R. Brunner (2) hat aus Benzolmonosulfosäure <sup>Benzoldisul-</sup>  
durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid dargestellte <sup>fosäure.</sup>  
Benzoldisulfosäure als Kaliumsalz mit Cyankalium ge-  
mengt destillirt. Neben viel Ammoniumcarbonat wurde  
eine Flüssigkeit erhalten, welche aus Benzol, Benzonitril  
und einem bei 195° noch nicht siedenden, beim Erkalten  
erstarrenden Körper bestand, der in kleinen weißen Nadeln

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 978 (Corresp.). — (2) Deutsch.  
ch. Ges. Ber. 1871, 984 (Corresp.).

krystallisirt. Derselbe ist das 1,4 Dicyanbe liefert beim Kochen mit Alkali neben Ammonsäure. Die auf gewöhnliche Weise dargestellte disulfosäure ist somit, wenigstens größtentheils, eine Verbindung. — Um eine vielleicht isomere Säure zu erhalten, wurde der Versuch gemacht, mit Schwefelsäure in eine Thiophenolsulfosäure zu wandeln, welche dann durch Oxydation eine Disulfosäure hätte liefern können. Das Thiophenol jedoch unter Entwicklung von schwefliger Säure mit Schwefelsäure mit prachtvoll blauer Farbe anzureichen mit Wasser verschwand die Färbung und es trat ein röthlich gefärbter Körper aus, dessen Zusammensetzung nähernd mit der Formel  $C_6H_4SO_2$  übereinstimmt.



Er wäre demnach ein Isomeres der benzolsulfosäure, von welcher er sich durchaus unterscheidet.

Toluolsulfosäuren,  
Oxydation.

J. Remsen (1) theilte eine Untersuchung über das Verhalten der Toluolsulfosäuren bei der Oxydation mit. Das Gemisch der Kaliumsalze der rohen, Orthosäure enthaltenden Toluolsulfosäure wurde mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure bei 100° C. erwärmt, unter Erwartung, daß die Orthosäure vollständig oxydirt würde (2). Die Oxydation, einmal durch gelüftet, geht rasch von selbst vor sich und bis zu Ende der Operation Gase entwickeln. Die Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, das Chromoxyd mit kochender schwächlicher Schwefelsäure mit Kreide gefällt, die überschüssige Chromsäure mit Barytwasser gefällt und die Lösung zur Trockne verdampft. Die feste Masse wird mit Aetzkali mit den Kaliumsalzen der Sulfosäuren hinterbleibt. Durch Uebersättigen

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 297; im Ausz. Chem. [C] Bull. soc. chim. [2] 18, 322. — (2) Dieser Bericht S.

säure und Ausziehen mit Alkohol erhält man die von Remsen (1) beschriebene *Parasulfobenzoësäure*, die durch ihr saures Baryumsalz von anderen leicht löslichen Beimengungen (2) getrennt werden kann. Wird das Gemenge der Kaliumsalze mit Kali geschmolzen, so erhält man *Para-oxybenzoësäure* und daneben *Salicylsäure*, was darauf hindeutet, daß die Methylgruppe in beiden *Toluolsulfosäuren* oxydirt wird und daß die *Orthosäure* nicht verbrannt wird; auch nachdem das Gemenge der *Toluolsulfosäuren* zwei Tage lange mit einem großen Ueberschuß von Chromsäuregemisch gekocht worden war, wurde dasselbe Resultat erhalten. — Die *Parasulfobenzoësäure* ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus sehr concentrirter Lösung in farblosen Nadeln. Sie ist nicht zerfließlich und schmilzt über 200°. Das saure Natriumsalz, dargestellt durch Neutralisiren und Fällen der Lösung des sauren Baryumsalzes mit kohlens. Natrium und Versetzen der Lösung mit Salzsäure, krystallisirt in glänzenden, sternförmig gruppirten langen Säulen, die ziemlich leicht löslich in Wasser sind. Das neutrale Baryumsalz ist viel leichter löslich als das saure und krystallisirt in kleinen verästelten, zu Warzen vereinigten Nadeln. Das neutrale Calciumsalz ist ein amorphes Pulver, das in kaltem Wasser etwas leichter löslich ist als in heißem.

*Toluolsulfosäuren,  
Oxydation.*

H. Hübner und Fr. C. G. Müller (3) haben aus der von Ihnen (4) beschriebenen *Bromtoluolsulfosäure* durch Behandeln der wässerigen Lösung des Natriumsalzes mit Natriumamalgam eine *Toluolsulfosäure* erhalten. Nach 6 tägiger Einwirkung wurde mit Schwefelsäure gesättigt,

*Orthotoluolsulfosäure.*

(1) Dieser Bericht S. 686. — (2) Die einzige Substanz, die in der Lösung aufgefunden werden konnte, ist ein viel leichter lösliches Baryumsalz, das nicht sehr gut krystallisirt. Remsen hält es für das saure Baryumsalz der *Orthosulfobenzoësäure*. — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 15; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 84; Bull. soc. chim. [2] 15, 247. — (4) Jahresber. f. 1870, 746.



Orthotoluol-  
sulfonäure.

durch Eindampfen das schwefels. Natrium grösstentheils entfernt, aus der zur Trockne verdampften Mutterlauge mittelst Phosphorsuperchlorid das Chlorid der Toluolsulfosäure dargestellt und dieses nach dem Auswaschen durch Erhitzen mit Wasser auf  $130^{\circ}$  zersetzt. Die so. erhaltene Lösung wurde verdampft, bis die Temperatur auf  $110^{\circ}$  stieg, und dann bei dieser Temperatur so lange ein kräftiger Luftstrom durchgeleitet als noch Salzsäure vorhanden war. Die Toluolsulfosäure hinterbleibt als bräunlich gefärbter, beim Erkalten krystallinisch erstarrender Syrup. Die folgenden Salze derselben sind in Wasser und in Alkohol ausserordentlich löslich; sie stimmen bezüglich des Krystallwassergehaltes mit den entsprechenden gebromten Salzen überein. Das *Baryumsalz*  $(C_7H_7SO_3)_2Ba + 2H_2O$  scheidet sich aus Wasser oder Alkohol als Pulver ab, in welchem selbst unter dem Mikroskop keine Krystalle zu erkennen sind. Das *Calciumsalz*  $(C_7H_7SO_3)_2Ca$  ist in der Kälte löslicher als in der Wärme und scheidet sich beim Erwärmen seiner gesättigten alkoholischen Lösung in kleinen glänzenden Täfelchen aus. Es krystallisirt nicht aus Wasser. Das *Bleisalz*  $(C_7H_7SO_3)_2Pb + 2H_2O$  scheidet sich aus seiner wässerigen Lösung in zu Rosetten vereinigten Blättern aus. Aus absolutem Alkohol krystallisirt es in zolllangen Nadeln; aus einer solchen Lösung wird es durch Aether sofort in kleinen, glänzenden Täfelchen ausgefällt. Verliert bei  $130^{\circ}$  das Wasser und ist dann sehr hygroskopisch. Das *Natriumsalz*  $C_7H_7SO_3.Na + \frac{1}{2}H_2O$  krystallisirt aus Wasser unvollkommen, besser aus absolutem Alkohol in grossen glänzenden Blättern. Das *Kaliumsalz*  $C_7H_7SO_3.K + \frac{1}{2}H_2O$  scheidet sich aus absolutem Alkohol, in dem es weit weniger löslich ist, als die übrigen Salze, in naphtalinartigen Blättchen ab, die namentlich getrocknet ausserordentlich glänzend sind. Ueber Schwefelsäure verliert es kein Wasser. Das aus dem Kaliumsalz mittelst Phosphorsuperchlorid dargestellte *Toluolsulfosäurechlorid*  $C_7H_7SO_3.Cl$  ist eine in Wasser unlösliche, klare,

ganz schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von durchdringen- dem Geruch, die bei  $-10^{\circ}$  nicht erstarrt, sich im zuge- schmolzenen Rohr bei  $130^{\circ}$  mit Wasser leicht zersetzt und durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure in *Toluolsulf- hydrat*  $C_7H_7.SH$  übergeht. Dieses ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von heftigem Geruch. Bei  $-10^{\circ}$  ist es noch flüssig, löst sich nicht in Wasser, ist leicht löslich in Alkohol, wirkt ätzend auf der Haut und löst Schwefel und Jod. Mit Metallen bildet es schwer lös- liche Verbindungen. Durch mehrtägiges Kochen mit ver- dünnter Salpetersäure liefert es *Toluoldisulfid*  $(C_7H_7S)_2$  als ein gelbliches, bei  $-12^{\circ}$  nicht fest werdendes Oel, das nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether und Xylol leicht löslich ist. Unter Zersetzung siedet es ungefähr bei  $150^{\circ}$ . Während verdünnte Salpetersäure es nicht angreift, ver- wandelt es concentrirte in eine braune harzige Masse. Das *Toluolsulfosäureamid*  $C_7H_7.SO_2.NH_2$  wurde durch Kochen des Chlorids mit wässerigem Ammoniak und Ausziehen des beim Verdampfen bleibenden Rückstandes mit Aether er- halten. Die Eigenschaften dieses Amides wurden von Fr. C. G. Müller (1) eingehender untersucht. Es ist ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in siedenden, sehr leicht in Aether, Alkohol und ammoniakalischem Wasser. Läßt man eine weniger concentrirte wässerige Lösung in der Kälte krystallisiren, so erhält man es in kleinen fadenförmigen Gebilden, während es sich aus einer concentrirten Lösung schon bei  $30^{\circ}$  in wasserhellen Tafeln bis zur Größe eines Quadratzolles ausscheidet; sinkt die Temperatur dabei unter  $20^{\circ}$ , so erscheint wieder die erst- genannte Form. Schmelzp. 91 bis  $92^{\circ}$ . — Aus diesen Be- obachtungen ergibt sich, daß die beschriebene Sulfosäure die bis jetzt unbekannte *Orthotoluolsulfosäure* ist, da sie sich namentlich durch ihr Chlorid und Amid bestimmt von der Para- und Metatoluolsulfosäure unterscheidet.

Orthotoluol  
sulfosäure

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 299; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 625.

$\alpha$ -Bromtolu-  
olsulfosäure  
u.  $\alpha$ -Toluol-  
sulfosäure.

H. Hübner und Nat. M. Terry (1) haben durch Auflösen von krystallisirtem Bromtoluol (2) in rauchender Schwefelsäure, Ueberführen der entstandenen Sulfosäure in das in langen rhombischen (?) Nadeln krystallisirende Calciumsalz  $(C_7H_6BrSO_3)_2Ca + 4H_2O$ , Abscheiden mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aetheralkohol  $\alpha$ -Bromtoluolsulfosäure dargestellt. Zur weiteren Reinigung wurde die freie Säure in das bekannte  $\alpha$ -Baryumsalz übergeführt und dies in das vom entsprechenden  $\beta$ -Salz durch seine Löslichkeit sehr unterschiedene Kupfersalz verwandelt. Die aus diesem Kupfersalz abgeschiedene Säure verändert sich beim Erhitzen auf  $210^\circ$  nicht mehr, da auf  $210^\circ$  erhitzte Säure dasselbe in langen, farblosen, bei  $260$  bis  $267^\circ$  schmelzende Amid  $C_7H_6BrSO_3 \cdot NH_3$  gab wie die nicht erhitzte Säure. Die  $\alpha$ -Bromtoluolsulfosäure ist eine sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol, dagegen schwer in Aether lösliche, großblättrige Krystallmasse. Das Natriumsalz krystallisirt mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ . — Durch Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser wurde die aus dem Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure in  $\alpha$ -Toluolsulfosäure  $C_7H_7 \cdot SO_3H$  übergeführt. Diese bildet eine in Wasser lösliche großblättrige Krystallmasse. Das Kaliumsalz  $C_7H_7 \cdot SO_3K + H_2O$  krystallisirt in sehr löslichen, an der Luft verwitternden monoklinen Tafeln. Das

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 282; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 680; Chem. Centr. 1871, 501; Bull. soc. chim. [2] 118, 129. —

(2) Das krystallisirte Bromtoluol wurde mit sehr gutem Erfolg dadurch vom flüssigen Bromtoluol getrennt, daß das letztere mit dem Carmichael'schen Saugrohr abgesaugt wurde, während das Bromtoluol in einer Kältemischung stand. Das krystallisirte Bromtoluol zeigte dann vollständig gereinigt den Schmelzpunkt  $28$  bis  $29^\circ$ , den Siedepunkt  $185^\circ$  und das spec. Gew. =  $1.3999$  bei  $30^\circ$ . Der sehr beträchtliche flüssige Theil des Bromtoluols krystallisirte auch bei Verdünnung mit Alkohol, in Gegenwart von Bromtoluolkrystallen bei sehr starker Abkühlung nicht mehr, wonach es unwahrscheinlich erscheint, daß geringe Mengen einer Verunreinigung das flüssige Bromtoluol an der Krystallisation verhindern.

*Calciumsalz* bildet in Wasser und Alkohol ungemein lösliche Nadeln. Das *Baryumsalz*  $(C_7H_7.SO_3)_2Ba + H_2O$  scheidet sich in monoklinen, farblosen, leicht löslichen Tafeln von wetzsteinartigem Aussehen ab. Das *Bleisalz* krystallisirt mit 4 Mol.  $H_2O$  in Nadeln, die in Alkohol und besonders in Wasser sehr löslich sind und leicht zu verwittern scheinen. Das *Amid*  $C_7H_7SO_2.NH_2$ , aus der freien Säure mit Phosphorsuperchlorid und kohlens. Ammoniak dargestellt, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche monokline Prismen vom Schmelzpunkt 152 bis 153°.

E. Wroblevsky (1) machte Mittheilung über die Sulfosäuren des Orthobromtoluols (2). Setzt man unter Abkühlung rauchende Schwefelsäure zu Orthobromtoluol, vollendet zuletzt die Reaction durch Erwärmen im Wasserbade und sättigt das Product mit Baryt, so erhält man drei Baryumsalze ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), die sich durch fractionirte Krystallisation ziemlich leicht trennen lassen. Es entsteht wesentlich  $\beta$ -Salz, weniger  $\alpha$ -Salz (etwa 25 Proc.) und sehr wenig  $\gamma$ -Salz (3 Proc.). Das  $\alpha$ -*Baryumsalz*  $(C_7H_6Br.SO_3)_2Ba + H_2O$  krystallisirt in kleinen Prismen. 1000 Th.  $H_2O$  von 19° lösen 5.28 Th. Salz. Das  $\alpha$ -*Kaliumsalz* krystallisirt in Prismen. Beim Schmelzen desselben mit Aetzkali entweicht viel Wasserstoff und aus der Schmelze läßt sich leicht eine ansehnliche Menge von Salicylsäure gewinnen. Demnach ist diese Säure eine Orthobromtoluolmetasulfosäure (3). Das  $\beta$ -*Baryumsalz*  $(C_7H_6Br.SO_3)_2Ba + 3 H_2O$

Sulfosäuren  
des Ortho-  
bromtoluols.

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 6; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 84; Bull. soc. chim. [2] 115, 246. — (2) Bei der *Darstellung des Orthobromtoluols* ist es wichtig, das schwefels. Bromdiazotoluol mit *absolutem* Alkohol zu zersetzen; man erhält dann fast  $\frac{2}{3}$  der theoretischen Ausbeute. — (3) Beim Schmelzen der Parachlortoluolsulfosäure  $C_7H_6Cl_2SO_3K$  mit Aetzkali erhielt Vogt (Jahresber. f. 1869, 564) Salicylsäure. Wroblevsky bemerkt, daß der von Vogt daraus gezogene Schluss, daß dieser Säure die Formel  $C_6H_4\left\{ \begin{smallmatrix} Cl \\ CH_2.SO_3H \end{smallmatrix} \right.$  zukomme, irrig sei. Vogt

Sulfosäuren  
des Ortho-  
bromtoluols.

krystallisirt in schönen glänzenden Blättchen. 1000 Th.  $H_2O$  von  $19^\circ$  lösen 14.52 Th. Salz. Das  $\beta$ -Bleisalz  $(C_7H_5Br.SO_3)_2Pb + 3 H_2O$  bildet groÙe Prismen. Das  $\beta$ -Calciumsalz  $(C_7H_5Br.SO_3)_2Ca + 5 H_2O$  krystallisirt leicht in groÙen prismatischen Blättchen. Das  $\beta$ -Kaliumsalz krystallisirt in groÙen glänzenden Blättchen. Auch dieses Salz liefert beim Schmelzen mit Kali eine ansehnliche Menge von Salicylsäure, wonach auch diese Sulfosäure eine Orthobromtoluolmetasulfosäure ist. Diese Versuche sind in vollkommener Harmonie mit den Beobachtungen Hübner's (1), der aus Orthobrombenzoëssäure zwei Nitrosäuren erhielt, welche beide die Nitrogruppe an der Metastelle enthielten. In diesen beiden Reihen von Säuren sind also jedesmal die Stellen 1, 2, 3 und 1, 2, 5 eingenommen. Das  $\gamma$ -Baryumsalz  $(C_7H_5Br.SO_3)_2Ba + 5 H_2O$  krystallisirt in Nadeln. 1000 Th.  $H_2O$  von  $19^\circ$  lösen 32.48 Th. Beim Schmelzen des  $\beta$ -Kaliumsalzes mit Kali wurde eine Oxy-säure erhalten, die Eisenchlorid nicht färbte, also Oxy- oder Paraoxybenzoëssäure war. Die drei oben beschriebenen Säuren sind verschieden von den von Hübner, Post und Fr. C. G. Müller (2) untersuchten Sulfosäuren des gebromten Toluols. — Eine Nitro- $\beta$ -Orthobromtoluolmetasulfosäure erhält man leicht durch Nitriren der  $\beta$ -Säure. Man entfernt die überschüssige Salpetersäure durch Verdünnen mit Wasser und wiederholtes Verdunsten im Wasserbade. Es scheint hierbei nur eine Nitrosäure gebildet zu werden. Das Baryumsalz  $[C_7H_5Br(NO_2)SO_3]_2Ba + 7 H_2O$

nahm an, durch das schmelzende Aetzkali werde die Gruppe  $CH_2.SO_3H$  gegen  $CO_2H$  und  $Cl$  gegen  $OH$  ausgetauscht. Aber dann dürfte nur Paraoxybenzoëssäure entstehen, denn das Chlor steht an der Parastelle im gewöhnlichen Chlortoluol. Vogt's Versuch beweist nur, daÙ seine Säure Parachlortoluolmetasulfosäure ist. Beim Schmelzen mit Kali wird in der Verbindung  $C_6H_5.Cl_p.SO_3H.CH_3$  das  $SO_3H$  gegen  $OH$  ausgetauscht, das  $CH_3$  in  $CO_2H$  übergeführt und das  $Cl$  durch den dabei entwickelten Wasserstoff ersetzt. — (1) Jahresber. f. 1868, 558. — (2) Jahresber. f. 1870, 745 u. 746.

krystallisirt in Nadeln und löst sich leichter in heißem als in kaltem Wasser. Das *Bleisalz*  $[C_7H_5Br(NO_2)SO_3]_2Pb + 3H_2O$  löst sich leicht in siedendem Wasser und krystallisirt in Prismen. Das *Calciumsalz*  $[C_7H_5Br(NO_2)SO_3]_2Ca + 9H_2O$  krystallisirt aus Weingeist in großen Prismen. Es ist in Alkohol und namentlich in Wasser sehr leicht löslich.

H. Hübner und Fr. C. G. Müller (1) theilten weitere Beobachtungen über Derivate der von Ihnen (2) beschriebenen  $\beta$ -Parabromtoluolsulfosäure (3) mit. Das Chlorid  $C_7H_5BrSO_2Cl$  wird selbst bei 24 stündigem Erhitzen mit Wasser auf  $160^\circ$  nicht zersetzt. Es wurde versucht, aus diesem Chlorid  $SO_2$  abzuspalten. Beim Erhitzen auf  $250^\circ$  entwich unter langsamer Verkohlung neben schwefliger Säure eine geringe Menge eines dem Bromtoluol ähnlich riechenden Oeles; bei  $260^\circ$  erfolgte heftige Zersetzung und auch durch Mischen und Erhitzen mit vielem geblühtem Braunstein oder Sand wurden keine besseren Resultate erhalten. Das Chlorid läßt sich im luftverdünnten Raume unzersetzt destilliren. Durch Erwärmen desselben mit kohlen. Ammoniak entsteht das entsprechende Amid  $C_7H_5Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$ . Dieses ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in Ammoniak enthaltendem, ziemlich leicht in siedendem, sehr leicht in Alkohol und in Aether. Es verbindet sich nicht mit Säuren und krystallisirt aus heißer wässriger Lösung in farblosen, zolllangen Nadeln. Schmelzp.  $133$  bis  $134^\circ$ . Es siedet unter Freiwerden von schwefliger Säure über  $290^\circ$ . — Hübner und Müller (4) haben ferner durch Eintragen von reinem

$\beta$ -Parabrom-  
toluolsulfo-  
säure.

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 14; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 84 Bull. soc. chim. [2] 15, 247. — (2) Jahresber. f. 1870, 746. — (3) Diese Verbindung nennen Hübner und Müller vorläufig noch Parabromtoluolsulfosäure, bis über die Stellung des Broms entscheidende Versuche ausgeführt sind. — (4) Zeitschr. Chem. 1871, 299; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 627; Bull. soc. chim. [2] 16, 821.

*β-Parabrom-  
toluolsulfosäure.*

entwässertem zerriebenem *β*-parabromtoluol in erwärmte rauchende Salpetersäure. Baryum und Bromtoluolsulfosäure dargestellt. färbter, krystallinisch erstarren Säure ist in Wasser, Alkohol und krystallisirt beim Verdampfen der Schwefelsäure in kleinen, sternförmig zerfließenden Nadeln. Sie selbst hat einen furchtbar bitteren Geschmack. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wasser mit Ausnahme des Calciumsalzes bis auf das Natriumsalz nur in mindestens sehr scharf ausgeprägt. *Kaliumsalz*  $C_7H_5(NO_2)BrSO_3K$  in wässriger Lösung in kleinen Nadeln, welche die Gestalt von Webers haben. Das *Natriumsalz* krystallisirt aus der wässrigen Lösung in Büscheln und ist etwas weniger löslich als das *Calciumsalz*  $(C_7H_5(NO_2)BrSO_3)_2Ca$  in kleinen Nadeln. Das *Baryumsalz* krystallisirt aus verdünnten Lösungen in kurzen, abgeplatteten Nadelchen. Das *Bleisalz* krystallisirt wie das Kaliumsalz. Die Mischung der auf einer Glasplatte eingebrachten Baryum-, Blei- und Kaliumsalze ergiebt, entsteht nach obigem Bromtoluolsulfosäure.

*Toluoldiamid-  
sulfure.*

In einem Artikel von C. Scherer, „Untersuchungen aus dem Laboratorium“, giebt sich eine vorläufige Mittheilung

*säure*  $C_7H_6(SO_3H)_2$ . Das Baryumsalz derselben ist leicht löslich; das Ammoniumsalz bildet wasserklare Prismen. Beim Schmelzen mit Kali scheint die Bildung von Oxy-säuren kaum vermieden werden zu können.

H. Rose (1) hat Nitromesitylensulfosäure aus Mesi-<sup>Nitromesitylensulfosäure.</sup>tylensulfosäure dargestellt. In rauchender, gut gekühlter Salpetersäure löst sich Mesitylensulfosäure beim Eintragen in kleinen Mengen ohne Gasentwicklung. Dabei trat eine starke Bräunung der Flüssigkeit ein, die in wenigen Stunden fast gänzlich wieder verschwand, worauf dann die Lösung in viel Wasser gegossen wurde. Ausser wenigen Oeltröpfchen (wohl unreines Nitromesitylen) schied sich eine beträchtliche Menge weißer Flocken aus, die sich als Dinitromesitylen erwiesen. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch häufiges Eindampfen mit Wasser von Salpetersäure befreit und dann zur Krystallisation gebracht. Durch Auspressen, Umkrystallisiren u. s. w. erhält man die Säure leicht rein in spröden wasserhellen zweiseitig zugespitzten Prismen von der Zusammensetzung  $C_6H(CH_3)_3NO_2 \cdot SO_3H + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, verliert ihr Krystallwasser über Schwefelsäure, indem sie dabei undurchsichtig weiß wird, und färbt sich bei längerer Einwirkung des Sonnenlichtes gelblich. Schmelzp.  $131^\circ$ . Ihre Salze krystallisiren im Allgemeinen gut, sind in heißem Wasser leicht löslich und verbrennen wie die Säure mit plötzlichem lebhaftem Aufsprühen. Das *Kaliumsalz*  $C_6H(CH_3)_3NO_2 \cdot SO_3K + H_2O$  krystallisirt in großen Nadeln oder auch in breiten blätterigen Formen, ist in Alkohol und in kaltem Wasser leicht löslich und leicht fast rein weiß zu erhalten. Das *Ammoniumsalz* ist in kaltem Wasser, sowie in Alkohol leicht löslich und krystallisirt stets in kleinen körnigen Warzen. Das *Baryumsalz*

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 74; Chem. Centr. 1871, 147; Bull. soc. chim. [2] 15, 276.



**Amidomesitylensulfosäure.**  $[C_6H(CH_3)_2NO_2 \cdot SO_3]_2Ba$  krystallisirt aus ger Lösung in sternförmigen Krystall schwachgelbliche Färbung auch mit Thier zu entfernen ist. In kaltem Wasser ist e in Aether fast unlöslich. Das *Kupfersalz*  $[C_6H(CH_3)_2NO_2 \cdot SO_3]_2Cu + 3H_2O$  bildet breite perlmutterigen von schwach grünlicher Färbung, w Wasser ziemlich leicht löslich sind.  $[C_6H(CH_3)_2NO_2 \cdot SO_3]_2Pb + H_2O$  wird a riger Lösung in glänzend weissen Krysta ten; es ist auch in kaltem Wasser leicht l Behandeln der ammoniakalischen Lösung lensulfosäure mit Schwefelwasserstoff, Entfe felammoniums durch Eindampfen zur Troc hielt Rose die *Amidomesitylensulfosäure*. der heißen wässerigen Lösung scheidet s in schwach röthlich gefärbten Krystallnadel Behandeln mit Thierkohle und Umkrystall und seideglänzend wurden. Beim Aufbew färben sie sich jedoch wieder röthlich. R man die Säure, wenn man sie bei Vermeid aus der concentrirten wässerigen Lösung lichen Salze durch eine Säure ausscheid mesitylensulfosäure  $C_6H(CH_3)_2NH_2 \cdot SO_3H$  lisirt bei langsamem Erkalten ihrer wässe regelmässig ausgebildeten Prismen mit l concentrirter heißer Lösung in feinen Nade Krystallwassergehalt, welche sich unter ebenfalls als Prismen mit Endflächen erw stallwasser verliert sie über Schwefelsäure. tem Wasser schwer löslich, in heißem bei V in Alkohol leicht löslich. Sie verbindet Salzsäure oder Schwefelsäure, zersetzt kohle Lakmus lebhaft und zersetzt sich erst u Salze krystallisiren gut, sind in Wasser löslich und erleiden beim Erhitzen ihrer L

Zersetzung, indem sie sich gelblich färben. Das *Baryum-*salz  $[\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3]\text{Ba}$  krystallisirt aus heißem Wasser in gelblich gefärbten Warzen. Es ist auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Das *Magnesiumsalz* krystallisirt mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  aus heißer wässriger Lösung in harten durchsichtigen gelblichen Krystallen. Das *Zinksalz* bildet schöne Krystalle, die 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten und auch in kaltem Wasser leicht löslich sind. Das *Bleisalz* krystallisirt mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  und löst sich leicht in kaltem Wasser. Das *Calcium-*, *Natrium-* und *Ammoniumsalz* ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, weit weniger das *Silbersalz*.

A. Engelhardt und P. Latschinoff (1) erhielten durch allmäligen Zusatz von Brom (16 g) zu einer kalten Lösung des Kaliumsalzes von  $\alpha$ -Thymolsulfosäure (2) (26 g), Erwärmen der trüben Lösung auf dem Wasserbad, wobei sich wenig gelbes Oel (Bromthymol?) ausschied, und Neutralisiren mit Pottasche das *Kaliumsalz einer gebromten  $\alpha$ -Thymolsulfosäure*  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Br}(\text{SO}_3\text{K})\text{O} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Dieses ist in heißem Wasser leicht löslich, weniger in kaltem; es krystallisirt in langen Nadeln. Das *Baryumsalz*  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Br}(\text{SO}_3\text{Ba})\text{O}$  wird durch Fällen aus concentrirten Lösungen erhalten, oder auch durch Bromiren (16 g Br) des Baryumsalzes von  $\alpha$ -Thymolsulfosäure (30 g) in wässriger Lösung. Der Niederschlag wird in diesem Fall zur Entfernung von etwas Bromthymol mit Aether behandelt und aus heißem Wasser umkrystallisirt. Es ist darin ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in dünnen seidenglänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Gebromte  
 $\alpha$ -Thymolsulfosäure.

A. Engelhardt und P. Latschinoff (3) haben eine *Diphenylmonosulfosäure*  $\text{C}_{12}\text{H}_9 \cdot \text{SO}_3\text{H}$  dargestellt. Beim

Diphenylmonosulfosäure.

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 261; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 547; Bull. soc. chim. [2] 18, 823. — (2) Jahresber. f. 1869, 468. — (3) Zeitschr. Chem. 1871, 259; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 548; Bull. soc. chim. [2] 18, 823.

Diphenyl-  
monosulfo-  
säure.

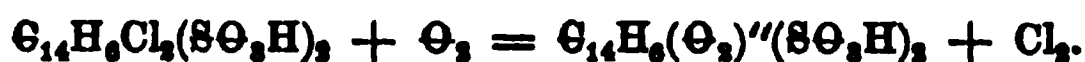
Auflösen von Diphenyl in überschüssiger Schwefelsäure entsteht die von Fittig (1) beschriebene Diphenyldisulfosäure; erwärmt man aber 50 g Diphenyl mit 70 g Schwefelsäure so lange, bis Wasser und Diphenyl zu entweichen beginnen, und sättigt die mit Wasser verdünnte und filtrirte Lösung mit kohlen. Kalium, so krystallisirt beim Erkalten das schwer lösliche Kaliumsalz der Diphenylmonosulfosäure. Bei weiterem Eindampfen scheidet sich auch das Kaliumsalz der Diphenyldisulfosäure aus. In dem entstehenden Gemenge beider Sulfosäuren ist die Monosulfosäure vorherrschend. Die heiss gesättigte Lösung des *Kaliumsalzes* gesteht beim Erkalten zu einem aus zu Kugeln vereinigten, äusserst feinen Haaren gebildeten Brei, der sich beim Stehen in ein zu Boden sinkendes, aus amorphen Kügelchen bestehendes Pulver verwandelt. Mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet entspricht es der Formel  $C_{12}H_{10}SO_3K + H_2O$ . Das *Baryum-* und das *Calciumsalz* wird durch Fällung aus dem Kaliumsalz erhalten; ersteres krystallisirt aus siedendem Wasser in kleinen Blättchen, letzteres in langen dünnen glänzenden Blättchen. Beide sind wasserfrei. Diese Salze spalten sich beim Erhitzen in Diphenyl und ein Salz der Disulfosäure.

Dichlor- und  
Dibroman-  
thracendisul-  
fosäure.

W. H. Perkin (2) beschreibt einige *Salze der Dichloranthracendisulfosäure* und der *Dibromanthracendisulfosäure* (3). *Dichloranthracendisulfos. Natrium* bildet kleine orangerothe Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen. Bei 150° getrocknet entspricht es der Formel  $C_{14}H_6Cl_2(SO_3Na)_2$ . Das *Baryumsalz*  $C_{14}H_6Cl_2(SO_3)_2Ba$  ist ein glänzender canariengelber in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Wird Chlorbaryum zu einer heissen, mit Salzsäure stark angesäuerten Lösung des Natriumsalzes zugefügt, so bleibt die

(1) Jahresber. f. 1864, 521. — (2) Chem. Soc. J. [2] 9, 18; Ann. Chem. Pharm. 159, 819; J. pr. Chem. [2] 3, 320; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 119; Bull. soc. chim. [2] 16, 154. — (3) Jahresber. f. f. 1870, 570.

Flüssigkeit anfänglich klar, aber nach kurzer Zeit scheidet sich dasselbe Baryumsalz aus. Das *Strontiumsalz*  $C_{14}H_6Cl_2(SO_3)_2Sr$  bildet gelbe in Wasser schwer lösliche Krusten. Das *Calciumsalz* ist gelb und in Wasser leicht löslich. *Dibromanthracendisulfos. Natrium*  $C_{14}H_6Br_2(SO_3Na)_2$  krystallisirt in gelben mikroskopischen Nadeln und ist in Wasser leicht löslich. Das *Baryumsalz* ist ein blaßgelber Niederschlag, der sich auch beim Kochen in verdünnter Salzsäure nicht löst. — Durch Oxydationsmittel gehen Dichlor- und Dibromanthracendisulfosäure in *Anthrachinon-disulfosäure* über :



T u c h s c h m i d (1) hat das Kaliumsalz der Paraphenol-  
sulfosäure in alkoholischer Lösung nitriert und dabei *Nitro-  
phenolsulfosäure* erhalten; bei der Oxydation des Queck-  
silbersalzes mit Arsensäure entsteht ein stark färbender  
krystallinischer gelber Körper.

Läßt man nach E. K o p p (2) gleiche Theile concen-  
trirter Schwefelsäure und Phenol bei 80 bis 100° aufeinander  
wirken, so ist nach 36 stündigem Erhitzen fast nur Para-  
phenolsulfosäure (3) gebildet, die in farblosen glänzenden  
leicht zerfließlichen Nadeln auskrystallisirt. Gemeinschaft-  
lich mit F o l l e n i u s hat K o p p eine Reihe von Salzen  
dieser Säure und namentlich auch die Einwirkung oxydi-  
render Agentien darauf untersucht. Königswasser erzeugt  
mit dem *Calciumsalz* einen krystallinischen gelben Körper,  
der ein äußerst starkes Färbevermögen auf Wolle besitzt;  
die Mutterlauge giebt mit Salzsäure einen krystallinischen  
weißen Niederschlag. Das *Zinksalz* liefert bei der Oxy-  
dation ein braungefärbtes Oel, das mit Alkalien leicht kry-  
stallisirbare, verschieden gefärbte detonirende Salze bildet.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 977 (Corresp.). — (2) Deutsch.  
ch. Ges. Ber. 1871, 977 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1867, 637.

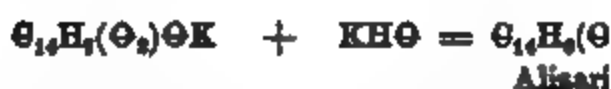
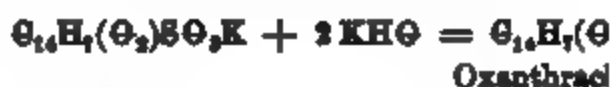


Beim Erhitzen von Anthrachinon mit 2 bis 3 Theilen Schwefelsäure auf 250 bis 260°, bis auf Wasserzusatz kein Anthrachinon mehr ausgeschieden wird, entsteht nach C. Gräbe und C. Liebermann (1) *Anthrachinonmonosulfosäure* in überwiegender Menge und bildet sich dabei selbst bei länger fortgesetztem Erwärmen nur wenig *Anthrachinondisulfosäure* (2). Zur Darstellung der letzteren wendet man 4 bis 5 Th. Schwefelsäure an und erwärmt, wenn auf Wasserzusatz kein Anthrachinon mehr ausfällt, noch einige Zeit auf 270 bis 280°. Zweckmässig gießt man vor dem völligen Erkalten, wobei die Masse erstarren würde, in Wasser und trennt von der Schwefelsäure bei der Darstellung kleiner Mengen mittelst der Barytsalze, bei grösseren Mengen durch die Kalksalze. Ob bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Anthrachinon isomere Mono- oder Disulfosäuren sich bilden, konnte noch nicht festgestellt werden, da die Trennung der Säuren sehr schwierig ist. *Anthrachinonmonosulfosäure*  $C_{14}H_7(O_2)SO_3H$  wird durch Ausfällen des Baryum- oder Bleisalzes mit Schwefelsäure erhalten und scheidet sich durch Eindampfen der Lösung in gelben Blättchen aus. Sie ist in heissem Wasser zerfließlich, löst sich sehr leicht in kaltem Wasser, ist in Alkohol leicht löslich, aber nicht in Aether; Mineralsäuren vermindern die Löslichkeit in Wasser. Das *Baryumsalz*  $[C_{14}H_7(O_2)SO_3]_2Ba + H_2O$  bildet mikroskopische gelbe Tafeln, die in kaltem Wasser sehr wenig, etwas mehr in kochendem löslich sind; Salzsäure verringert die Löslichkeit. Das *Calciumsalz*  $[C_{14}H_7(O_2)SO_3]_2Ca$  bildet undeutlich ausgebildete gelbe Krystalle. Es ist in Wasser viel löslicher wie das Baryumsalz; in heissem nicht sehr viel reichlicher wie in kaltem. Das *Natriumsalz*  $C_{14}H_7(O_2)SO_3Na$  scheidet sich in schlecht ausgebildeten gelben Krystallen aus, die in heissem Wasser sehr reichlich, in kaltem ziem-

Anthraci-  
nonmono-  
und -disulfo-  
säure.

(1) Ann. Chem. Pharm. 166, 180. — (2) Jahresber. f. 1870, 571.

lich schwer löslich sind. Der Bildung der Schmelze eines Alkalisalzes der Anthrachinondisulfosäure geht die von Oxanthrachinon (1) voran:



Die *Anthrachinondisulfosäure*  $C_{14}H_6(O_2)SO_2H_2$  bildet Krystalle, die in Wasser löslicher als die Disulfosäure. Auch die Salze derselben sind in Wasser löslich. Die *Monosulfosäure*; sie sind hellgelb. Die *Disulfosäure* wenig in Schwefelsäure. Das *Baryum* und das *Bleisalz*  $C_{14}H_6(O_2)(SO_2)_2$  sind in kaltem Wasser schlecht; sie sind in kaltem Wasser löslich. Beim allmäligen Erhitzen der Disulfosäure mit Aetzkali und etwas Wasser schmelzt sie nach und nach dunkelblau, das Kaliumsalz einer *Oxyanthrachinondisulfosäure*.



das bei weiterem Erhitzen in Alizarin übergeht:



wobei die Schmelze eine tief violette Farbe annimmt. In derselben noch wesentliche Mengen von *Anthrachinon* vorhanden sind, erkennt man eine Probe mit Salzsäure oder mit Aether. Das Alizarin mit Aether oder mit wässriger Flüssigkeit mit Alkali; vorhanden, so wird sie blau. Bei Zugabe von Aetzkali auf die Anthrachinonsulfosäure

(1) Dieser Bericht S. 545.

etwas Anthrachinon, was das Vorkommen von Benzoë-  
säure (1) im künstlichen Alizarin erklärt. In reichlicher  
Menge entsteht Anthrachinon, wenn deren Sulfosäuren mit  
Kalkhydrat erhitzt werden. Bezüglich der Bildung der  
Anthrachinondisulfosäure aus Dibrom- und Dichloranthra-  
cen (2) und Schwefelsäure bestätigen Gräbe und Lie-  
bermann die Angaben von Perkin (3). — Zur Darstel-  
lung der oben erwähnten *Oxyanthrachinonsulfosäure*  
 $C_{14}H_6(\Theta_2)(\Theta H)(S\Theta_3H)$  erhitzt man Anthrachinondisulfosäure  
mit Kali bis die Masse anfängt violett zu werden, löst in  
Wasser, übersättigt mit Salzsäure, versetzt das Filtrat mit  
Chlorbaryum und krystallisirt das sich aus der nöthigen-  
falls eingedampften Lösung ausscheidende Barytsalz wieder-  
holt aus Wasser um. Dieses wird nur dann rein erhalten,  
wenn keine erheblichen Mengen von Anthrachinonsulfo-  
säure mehr vorhanden war. Die freie Säure bildet gelbe  
Krystalle, die sehr leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht  
in Schwefelsäure löslich sind. Löst man sie in Kali,  
so entsteht das in Wasser mit blauer Farbe lösliche  
Salz  $C_{14}H_6(\Theta_2)(\Theta K)(S\Theta_3K)$ , dessen Lösung auf Zusatz  
von Salzsäure gelbroth wird, indem sich das Salz  
 $C_{14}H_6(\Theta_2)(\Theta H)(S\Theta_3K)$  bildet; durch sehr viel Salzsäure  
wird die Flüssigkeit gelb. Die freie Säure oder deren mit  
Salzsäure versetztes Kaliumsalz giebt mit Chlorbaryum das  
Salz  $[C_{14}H_6(\Theta_2)(\Theta H)(S\Theta_3)]_2Ba$ , das sich ziemlich leicht in  
kochendem Wasser, weniger in kaltem und noch weniger  
in verdünnter Salzsäure löst. Aus der gelbrothen Lösung  
desselben wird durch Barytwasser die unlösliche blaue Ver-  
bindung  $C_{14}H_6(\Theta_2)\overset{\Theta}{S\Theta_3}\}Ba$  gefällt, die durch Salzsäure  
wieder in das vorige Salz übergeht.

Anthrachi-  
nonmono-  
und -disulfo-  
säure.

(1) Jahresber. f. 1870, 630. — (2) Das Dichloranthracen krystalli-  
sirt nicht in Blättchen, sondern wird durch Krystallisation oder Subli-  
mation in langen, glänzenden, bei  $209^\circ$  schmelzenden Nadeln erhalten.  
— (3) Jahresber. f. 1870, 570.



Kämmerer (1) theilt mit, daß Er schon vor-  
 tlichung der im vorigen Jahresber. S. 688 be-  
 en Abhandlung von Ador und Oppenheim  
 ne vergleichende Bestimmung der Löslichkeit der  
 Baryumsalze der *Schwefelbenzoesäure* und *Benzo-*  
*säure* zur Ueberzeugung von der Identität beider  
 gelangt sei. Aus der Lösung des sauren Baryum-  
 wird das Baryum durch verdünnte Schwefelsäure  
 fort und nicht vollständig ausgefällt, wodurch sich  
 Carius und Kämmerer (2) gemachte irrige An-  
 därt, daß sich die wässerige Lösung der Benzo-  
 säure beim Eindampfen unter Bildung von Schwe-  
 zersetzt.

Remsen (3) hat gefunden, daß die nach den An-  
 on Barth (4) (durch Schmelzen von rohem sulfo-  
 Kalium mit Kali) dargestellte *Oxybenzoesäure*  
*raoxybenzoesäure* enthält. Durch fractionirte Kry-  
 on lassen sich die beiden Säuren nicht von einander

Eine unvollständige Trennung läßt sich durch  
 ung des basischen Baryumsalzes der Paraoxybenzoë-  
 wirken. Ein Versuch, die verschiedenen Eigen-  
 der Cadmiumsalze zur Trennung derselben zu be-  
 hatte keinen günstigen Erfolg. Die rohe Sulfo-  
 lure ist ein Gemenge von Meta- und Parasulfo-  
 lure. Unter gewöhnlichen Umständen ist die  
 Menge der Metasäure vorwiegend, aber es giebt  
 dungen, die jedoch nicht genau ermittelt werden

die für die Bildung der Parasäure ebenso günstig  
 ie für die Bildung der Metasäure. Ist die Para-  
 vorwiegender Menge vorhanden, so gelingt die  
 g mittelst der sauren Baryumsalze leicht. Dieser  
 art jedoch nicht zum Ziel, wenn die Metasäure vor-

entech. ch. Ges. Ber. 1871, 219; im Ausz. Chem. Centr.  
 — (2) Jahresber. f. 1864, 347. — (3) Zeitschr. Chem. 1871,  
 294; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 244, 408 u. 628; Bull.  
 [2] 15, 266 u. 108, 187 u. 827. — (4) Jahresber. f. 1868, 551.

rscht. Das saure *parasulfobenzoës. Baryum*  $(C_7H_5SO_6)_2Ba \cdot 3H_2O$  ist in heissem Wasser schwer löslich (beträchtlich werer als das damit gleich zusammengesetzte saure meta-*benzoës. Baryum*), in kaltem beinahe unlöslich. In dem Zustande krystallisirt es aus der heissen Lösung in feinen Nadeln, die das ganze Gefäß von oben bis unten füllen. Das *neutrale Kaliumsalz* ist in kaltem und heissem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in Nadeln. Beim Schmelzen mit Kali gab es als einziges Product der Reaction vollkommen reine Paraoxybenzoësäure, während das aus dem sauren metasulfobenzoës. Baryum gestellte Kaliumsalz beim Schmelzen mit Kali nur Oxybenzoësäure lieferte. Remsen hat die früheren Versuche von Barth (1) bezüglich der Bildung der *Protocatechusäure* aus Oxybenzoësäure mit vollkommen reiner Oxybenzoësäure wiederholt und stimmen die gewonnenen Resultate im Wesentlichen mit den Angaben Barth's (2) überein, nur fand Remsen, daß bei Einwirkung von Kali auf Sulfooxybenzoësäure neben Protocatechusäure gleichzeitig eine andere Säure entsteht und zwar in etwas kleinerer Menge als die Protocatechusäure. Diese neuere ist etwas schwerer löslich in Wasser als die Protocatechusäure und sie läßt sich sehr leicht durch Krystallisation davon trennen. Sie bildet groÙe, compacte, scheinbar quadratische Krystalle, zuweilen auch quadratische Tafeln. Diese Krystalle enthalten Krystallwasser, das erst bei etwa 140° entweicht. Die Säure schmilzt bei 189° und zeigt keine Reaction mit Eisenchlorid.

J. Roeters van Lennep (3) machte Mittheilung über Bromsulfobenzoësäure und davon abgeleitete Säuren. Er erhielt diese aus dem Bleisalz (s. u.) mittelst Schwefelwasserstoffgas. Verschiedene *Orthomonobromsulfobenzoësäure* krystallisirt

Sulfobenzoë-  
säuren und  
Sulfooxyben-  
zoësäure.

Bromsulf-  
benzoësäure  
und daraus  
entstehende  
Säuren.

(1) Jahresber. f. 1868, 551. — (2) Dieser Bericht S. 619. —  
Zeitschr. Chem. 1871, 67; im Ann. Bull. soc. chim. [2] 15,  
; Chem. Centr. 1871, 752.

in kleinen zarten Nadeln, die an der Luft zerfließen. Da die Salze dieser Säure, besonders die neutralen, sehr schlecht krystallisiren und sehr dichte, die Feuchtigkeit zurückhaltende Krystallmassen bilden, so lassen sie sich schlecht reinigen und ist es schwierig, ihr Krystallwasser zu bestimmen. Das *saure Natriumsalz*  $C_6H_5Br \cdot CO_2H \cdot SO_3Na$  erhält man aus der Lösung des neutralen Natriumsalzes in Salzsäure. Dieses Salz kann in schönen, gut ausgebildeten Nadeln erhalten werden, wenn man es aus Alkohol umkrystallisirt. Es enthält kein Krystallwasser. Das *neutrale Baryumsalz*  $C_6H_5Br \cdot CO_2 \cdot SO_3 \cdot Ba + 2\frac{1}{2} H_2O$  krystallisirt in büschelförmig vereinigten Nadeln und ist leicht in Wasser und stärkerem, kochendem Alkohol löslich. Das *saure Baryumsalz*  $(C_6H_5Br \cdot CO_2H \cdot SO_3)_2Ba + H_2O$  entsteht, wenn man das neutrale aus Salzsäure auskrystallisiren läßt und die Krystalle aus Weingeist oder Wasser umkrystallisirt. Es krystallisirt (besser als das neutrale Salz) in sehr kleinen Nadeln. Das *Calciumsalz*  $C_6H_5Br \cdot CO_2 \cdot SO_3 \cdot Ca + 1\frac{1}{2} H_2O$  (1) löst sich leicht in Wasser, schwierig in kaltem und heißem Alkohol und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel leicht rein aus. Es bildet mikroskopische Nadeln. Wird es aus Salzsäure umkrystallisirt, so erhält man zarte seidenglänzende Nadeln. Das *Magnesiumsalz* krystallisirt in kleinen Nadeln, löst sich leicht in Wasser, schwer in kaltem und heißem Alkohol. Das *Kupfersalz*  $C_6H_5Br \cdot CO_2 \cdot SO_3 \cdot Cu$  bildet schwer lösliche grüne Nadelwarzen. Das *Bleisalz*  $C_6H_5Br \cdot CO_2 \cdot SO_3 \cdot Pb (+ 2 H_2O ?)$  wird durch Kochen der rohen Sulfosäure mit kohlens. Blei dargestellt. Es krystallisirt in zu Warzen vereinigten Nadeln, die in

(1) Zur Darstellung desselben wurde Brombenzoesäure vom Schmelzpunkt  $152^\circ$  in einen Kolben gebracht und dann in denselben Schwefelsäureanhydrid eingeleitet. Nachdem die Brombenzoesäure sich gelöst hatte, wurde diese Lösung längere Zeit ziemlich stark erwärmt, bis kein Schwefelsäureanhydrid mehr entwich, darauf in Wasser eingegossen, filtrirt und mit Kalkhydrat oder Kreide gesättigt.

Wasser und Alkohol schwierig löslich sind und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden. Das *Silbersalz*  $C_6H_5Br \cdot CO_2Ag \cdot SO_2Ag$  krystallisirt in weissen, schwer löslichen Nadeln. — Roeters van Lennep erhitzte bromsulfobenzoës. Natrium mit Phosphorsuperbromid in der Erwartung, daß nach der Gleichung :

Bromsulfo-  
benzoësäure  
und daraus  
entstehende  
Säuren.



Umsetzung eintreten werde. Das auf diese Weise erhaltene Oel wurde durch Wasser von Bromnatrium befreit und mit Wasser gekocht, wodurch die Gruppe  $CO_2Br$  in  $CO_2H$  übergeführt werden sollte. Man erhielt ein Harz, das beim Erhitzen nicht oder nur unvollständig nach der Gleichung :



zerlegbar war. Dieses erhitze Harz wurde dann in Natronlauge gelöst, von einem unlöslichen Theil abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wodurch sich eine sehr kleine Menge einer Säure ausschied. Sie war weder aus Wasser, noch aus Alkohol in deutlichen Krystallen zu erhalten. Auch das Natriumsalz der Säure krystallisirte weder aus Wasser noch aus Alkohol gut. Nach zweimaliger Sublimation schmolz die Säure bei 182 bis 184°. Sie krystallisirte in ganz feinen glänzenden Nadelchen. — Wird sulfobrombenzoës. Natrium durch Erwärmen mit 2 Mol. Phosphorsuperchlorid in Monobromsulfobenzoësäurechlorid übergeführt und das mit Wasser gewaschene Chlorid mehrere Stunden lang mit Zinn und Salzsäure gekocht, so erhält man Thihydrobrombenzoësäure. Die Thihydrobrombenzoësäure wurde durch sorgfältiges Auswaschen von Zinnchlorür befreit und wiederholt durch Lösen in Ammoniak, Wiederausfällen mit Salzsäure und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die *Metathihydro-*

*monobrombenzoesäure*  $C_6H_4Br \cdot SH \cdot CO_2H$   
 kaum löslich, dagegen sehr leicht in  
 durch Wasser abgeschieden werden k  
 bis  $243^\circ$  (uncorr.) Das *Baryum-*, *Calcium-*  
*salz* sind weisse, unlösliche, oder sehr  
 derschläge, die der Formel  $(C_6H_4Br \cdot SH \cdot CO_2M)$   
 sprechen und durch Versetzen der Lös  
 salzes mit den betreffenden Metalls  
 werden. — Wird die Thihydrobromk  
 lang mit Natriumamalgam und Wasse  
 das Brom durch Wasserstoff ersetzt. I  
*benzoesäure* rein zu erhalten, wurde  
 abgegossene Lösung der Säure in Nat  
 Wasser verdünnt, filtrirt und mit verd  
 die neue Säure in weissen Flocken abg  
 wirkung von Wasserstoff auf die Thih  
 theilweise weitere Zersetzung hervor,  
 deutlichen Geruch nach Buttersäure. I  
 säure läßt sich von den verunreinigen  
 indem man sie öfters aus Alkohol, w  
 ist, umkrystallisirt, oder aus der alkohol.  
 Vermischen derselben mit Wasser aus  
 Wasser ist sie sehr schwer löslich und  
 Erkalten in Flocken ab. Unter dem  
 krystallinische Beschaffenheit. Sie sc  
 corr.) und scheint sich bei dieser Temp  
 Das *Zinksalz* und das *Bleisalz* erhält m  
 durch Versetzen der Lösung des A  
 schwefels. Zink und essigs. Blei. Ers  
 dem Wasser löslich, aber nicht kry  
 besitzt die Zusammensetzung  $(C_6H_4Br \cdot SH \cdot CO_2)_2Pb$ . Der *Aether* diese  
 nicht (1).

(1) Es möge an dieser Stelle noch angefüh

L. Barth und K. Senhofer (1) haben *Disulfobenzoësäure* dargestellt. Etwa 10 g Benzoësäure werden mit 20 g Vitriolöl erwärmt, nach dem Erkalten mit 15 g Phosphorsäureanhydrid und 15 bis 20 g eines Gemenges von Schwefelsäureanhydrid mit Vitriolöl in starken Glasröhren durch 3 bis 4 Stunden auf 250° erhitzt. Die wässrige Lösung des braunen dickflüssigen Röhreninhaltes wird mit Baryumcarbonat neutralisirt und die filtrirte eingeeengte Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt, worauf sich das *saure Baryumsalz*  $C_6H_5(C\Theta\Theta H)(S\Theta_2)_2Ba + 2H_2\Theta$  in mikroskopischen, büschelförmig vereinigten Nadelchen ausscheidet, die bei 160° getrocknet wasserfrei sind. Die darüber stehende Lösung schied beim Eindampfen noch mehrmals dasselbe Salz aus; schliesslich bleibt in der Mutterlauge Chlorbaryum. Zur Darstellung der freien Säure wurde aus dem sauren Baryumsalz zuerst durch Kochen mit Baryumcarbonat das *neutrale Baryumsalz*  $(C_7H_5S_2\Theta_2)_2Ba_3 + 7H_2\Theta$  dargestellt. Dieses krystallisirt in kleinen gut ausgebildeten Prismen, die ihr Krystallwasser bei 160° verlieren. Daraus kann die Säure durch Fällen mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung und Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff erhalten werden. Da aber das Bleisalz in Wasser nicht unlöslich ist, erscheint es vortheilhafter, das Baryumsalz durch Schwefelsäure möglichst genau zu versetzen, die Lösung zu verdampfen, den Verdampfungsrückstand, im Falle er sich noch aschenhaltig erweist, in absolutem Alkohol zu lösen, den Alkohol abzu-destilliren und die wässrige Lösung des Destillationsrück-

Disulfoben-  
zoësäure.

den *Aethyläther* der von ihm beschriebenen *Thihydrobenzoësäure* (vgl. S. 609) als einen Syrup erhielt, der bei wochenlangem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure nicht krystallisirte, sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol löste und keine Quecksilberverbindung wie die Mercaptide gab. — (1) Ann. Chem. Pharm. **159**, 217; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **68**, 157; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 631; Zeitschr. Chem. 1871, 426; Chem. Centr. 1871, 580; Bull. soc. chim. [2] **16**, 334; Chem. Soc. J. [2] **9**, 828.

Vacuum über Schwefelsäure zu verdunsten, so eine äußerst hygroskopische weiße Kry-  
 ste unter dem Mikroskope nadelförmige Prismen  
 alllangen glatten Nadeln scheidet sich die Säure  
 ab, wenn man den Inhalt der Röhren, in denen  
 sie dargestellt wurde, mit wenig Wasser ver-  
 in offenen Gefäßen längere Zeit stehen läßt.  
 Der Gehalt der Disulfobenzoesäure läßt sich nicht  
 bestimmen. Bei 130° getrocknet, wobei sie schon anfängt  
 zu zerfallen, entspricht sie der Formel  
 $(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_6)_n + \text{H}_2\text{O}$ . Beim Erhitzen auf 140°  
 wird sie braun, indem dabei das Krystallwasser zu-  
 scheidet. Das *Kupfersalz*  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_6)_2\text{Cu}_2 +$   
 eine hellgrüne krystallinische, aus mikrosko-  
 pischen Nadelchen bestehende Masse. Es verliert  
 das Wasser bei 130°. Das *Silbersalz*  $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_6 \cdot \text{Ag}_2$   
 ist ein weißer krystallinischer Niederschlag, der  
 sich nicht schnell schwärzt. Bei 130° getrocknet  
 wird er weiß. Das *Cadmiumsalz* ist eine sehr leicht  
 lösliche krystallinische Masse. Das *Natriumsalz*  
 ist eine dicke, wohlausgebildete, in Wasser sehr lös-  
 liche Masse. Das *Kaliumsalz*  $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_6 \cdot \text{K}_2 + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$   
 besteht aus weichen Nadeln, die ihr Krystallwasser bei 130°  
 verlieren. Bezüglich der beim Schmelzen der Disulfo-  
 benzoesäure mit Kali entstehenden Dioxybenzoesäure vgl.

Reich (1) machte Mittheilung über isomere Sulfo-  
 benzoesäuren. In erwärmter concentrirter Schwefelsäure  
 wird die Benzoesäure in sehr kurzer Zeit auf, wobei sich  
 eine Säure ziemlich stark färbt. Wird die Masse  
 mit Natriumcarbonat neutralisirt, die vom Gyps abfiltrirte  
 Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat gefällt und die mit Thierkohle

behandelte Lösung eingedampft, so krystallisirt zuerst ein <sup>644</sup>  
*Kaliumsalz*  $C_7H_4SO_6.K_2 + 2H_2O$  in langen dünnen Säulen aus, das bei  $190^\circ$  sein Krystallwasser verliert und sich beim Erhitzen über  $200^\circ$  zu zersetzen beginnt. Dieses Salz ist wahrscheinlich identisch mit dem von Mendius (1) beschriebenen. Aus den letzten Mutterlaugen krystallisirt neben diesem Salz noch ein zweites von ganz anderem Aussehen. Es bildet große, compacte, gut ausgebildete, angenscheinlich quadratische Krystalle; manchmal krystallisirt es in großen quadratischen Tafeln. Die Analyse führte zu der Formel  $C_7H_4SO_6.K_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Es verliert sein Wasser bei  $180^\circ$  und fängt bei  $190^\circ$  an sich zu zersetzen. In Wasser ist es außerordentlich leicht löslich. Schmelzendes Aetzkali wirkt auf beide Salze verhältnismäßig schwierig ein.

W. Lossen (2) hat zwei weitere Chlorhydrate des <sup>A</sup>  
 Hydroxylamins beschrieben: ein Halbchlorhydrat  $2NH_2O$ , <sup>OH.</sup>  
 $HCl$  und ein Zweidrittel-Chlorhydrat  $3NH_2O$ ,  $2HCl$ , <sup>dem H</sup>  
 welche beide leicht durch Zusatz von freiem Hydroxylamin zu dem gewöhnlichen Chlorhydrat erhalten werden. Um das erstere darzustellen, versetzt man eine Lösung von 42 g einfach salzsaurem Hydroxylamin in 48 g Wasser mit einer Lösung von etwa 20 g Hydroxylamin in 260 g absolutem Alkohol. Das ausfallende Halbchlorhydrat (28 g) wird am besten zuerst mit absolutem Alkohol, dann mit absolutem Aether gewaschen; saugt man danach einen trockenen Luftstrom darüber, so ist es in wenigen Minuten völlig rein. In größeren Krystallen wird es erhalten, wenn

(1) Jahresber. f. 1857, 819. — (2) Ann. Chem. Pharm. 1860, 343; Zeitschr. Chem. 1871, 326.



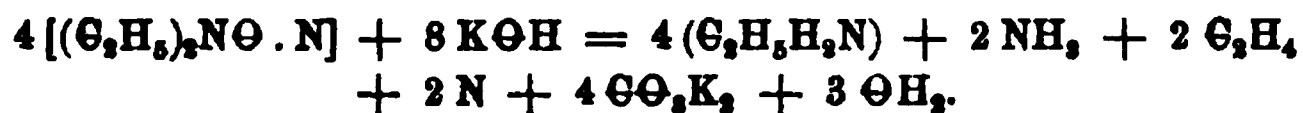
man es in wenig Wasser bei sehr wenig erhöhter Temperatur auflöst; die beim Erkalten oder beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure sich ausscheidenden Krystalle sind lange, anscheinend rhombische Prismen, combinirt mit Makro- und Brachypinakoid und Makrodoma. Doch geben die Lösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur Hydroxylamin aus, so daß nur die ersten Krystallisationen aus Halbchlorhydrat bestehen, während nachher Zweidrittel-Chlorhydrat auskrystallisirt. Das Halbchlorhydrat löst sich sehr leicht in Wasser und zerfließt beim Liegen an feuchter Luft. Bei  $85^{\circ}$  schmilzt es unter theilweiser Zersetzung zu einer beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. — Das *Hydroxylamin-Zweidrittelchlorhydrat*  $3\text{NH}_3\Theta$ ,  $2\text{HCl}$  erhält man durch gleichzeitiges Auflösen von  $\text{NH}_3\Theta$ ,  $\text{HCl}$  und  $2\text{NH}_3\Theta$ ,  $\text{HCl}$  in möglichst wenig, sehr mälsig erwärmtem Wasser. Es bildet sehr große und sehr flächenreiche, anscheinend rhombische, oder durch Zusatz von Alkohol zu mälsig eingedampften Lösungen des Halbchlorhydrats erhalten, vorzugsweise prismatisch ausgebildete Krystalle. Es zerfließt an feuchter Luft und schmilzt bei circa  $95^{\circ}$  unter theilweiser Zersetzung. In Metalllösungen entstehen wie durch Hydroxylamin Niederschläge. Erwärmt man Lösungen des Halb- oder Zweidrittelchlorhydrats mit Platinchlorid, so entfärbt sich letzteres unter Gasentwicklung und bei genügender Concentration scheidet sich das Salz  $4\text{NH}_3\Theta$ ,  $\text{PtCl}_2$  in farblosen Nadeln aus (1). — Aus der Existenz dieser beiden Chlorhydrate schließt Lossen, daß es unstatthaft sei, aus der Anzahl von Salzsäure-Molekülen, welche sich mit einem Molekül eines substituirten Ammoniaks verbinden, einen Schluß auf die Constitution des letzteren zu ziehen. Auch scheint es ihm wahrscheinlicher, daß diese Chlorhydrate molekulare Additionen seien,

(1) Lossen bemerkt hier, daß man bei der Darstellung des Hydroxylaminchlorhydrats ein in citronengelben Blättchen krystallisirendes Salz von der Formel  $2\text{NH}_3\Theta$ ,  $\text{PtCl}_2$  erhalte.

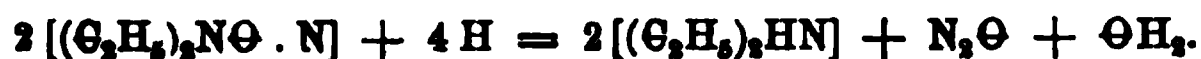
als atomistische, aus der Fünfwertigkeit des Stickstoffs sich ableitende Verbindungen.

A. W. Hofmann (1) hat sein schon früher (2) beschriebenes Verfahren zur Trennung der Aethylbasen durch Oxalsäureäthyläther, besonders in Bezug auf die Anwendung im Großen ausführlich mitgeteilt. Trennung der Aethylbasen.

A. Geuther (3) hat L. Schiele veranlaßt, das Nitrosodiäthylin näher zu studiren. Gegen starke Basen, wie Kalium oder Natriumhydroxyd ist dasselbe sehr beständig. Nitroso-diäthylin. Wässerige concentrirte Kalilauge beginnt bei 130°, aber nur sehr gering einzuwirken; bei 155° ist die Zersetzung eine beträchtlichere, aber dann wird das Rohr jedesmal zertrümmert. Alkoholische Kalilösung wirkt bei 130° ebenfalls nur sehr gering; bei 140° dagegen tritt stärkere Zersetzung ein. Es bildet sich dann *Aethylamin* und Ammoniak neben einem brennbaren und einem nicht brennbaren Gase. Das zurückgebliebene Kaliumhydroxyd entwickelte auf Zusatz von Säuren eine beträchtliche Menge Kohlensäure. Vielleicht findet die Zersetzung nach folgender Gleichung statt :



Auf diese Weise kann also das Diäthylamin in Aethylamin oder Ammoniak zurückverwandelt werden. — Von Reductionsmitteln sind  $SH_2$ ,  $SH \cdot NH_4$ ,  $FeSO_4$  und  $HKS O_3$  bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° ohne Einwirkung auf das Nitrosodiäthylin, ja selbst im verschlossenen Rohr bis auf 150° längere Zeit erhitzt ist eine Veränderung kaum zu bemerken. Dagegen wirkt Natriumamalgam bei Gegenwart von Wasser sehr energisch; es entweicht Stickoxydul und in der Flüssigkeit ist *Diäthylamin* enthalten :



(1) Berl. Acad. Ber. 1871, 26. — (2) Jahresber. f. 1861, 494. —

(3) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. 3, 118; J. pr. Chem. [2] 4, 425.

Wurde in das Nitrosodiäthylin trockene Salzsäure eingeleitet, so bildete sich unter Entwicklung von Nitrosylchlorür eine weisse Krystallmasse, welche aus *Diäthylammoniumchlorid* bestand :



des  
Aus.

Al. G. Bayer (1) berichtet über einige Derivate des früher (2) von ihm beschriebenen Kyanmethins. Eine wässrige Lösung dieser Base absorbiert Chlorgas stark, unter Bildung von Salzsäure. Nach kurzem Durchleiten mit Kalilauge übersättigt, scheiden sich feine weisse Nadeln von *Chlorkyanmethin*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClN}_3$  aus, während Ammoniak entweicht. Diese Verbindung ist nach ein oder zwei Krystallisationen aus heissem Wasser vollkommen rein und bildet dann lange vierseitige Nadeln, welche 3 Moleküle Wasser enthalten, dieselben aber an der Luft oder bei  $100^\circ$  verlieren und dadurch weisse und undurchsichtig werden. Sie sind leicht löslich in Alkohol und Aether und heissem, schwer löslich in kaltem Wasser. Ihr Dampf hat einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch, welcher schon beim Erhitzen auf  $100^\circ$  stark auftritt. Die Substanz schmilzt bei  $165^\circ$  (uncorrigirt) und lässt sich unzersetzt sublimiren. Das Chlor ist sehr fest darin gebunden, so dass Kalihydrat, Silberoxyd, Jodkalium u. s. w. nicht darauf einwirken, sondern nur Doppelverbindungen bilden. Mit Natriumamalgam wird aus dem Chlorkyanmethin wieder die ursprüngliche Base regenerirt. Das *salzs.* und *schwefels.* Salz krystallisiren ausgezeichnet; ersteres in niedrigen, schiefen Prismen mit rechtwinkliger Basis, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten und es bei  $100^\circ$  verlieren. Das *Chlorplatinat*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClN}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{PtCl}_2$ , stellt nach der Krystallisation aus heissem Wasser morgenrothe Pyramiden dar, welche

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 176; Zeitschr. Chem. 1871, 377.  
— (2) Jahresber. f. 1868, 683.

in Aetheralkohol wenig löslich sind. — Durch fortge-  
 setztes Einwirken von Chlor auf Kyanmethin wird kein Derivate des Kyanmethins. Dichlorkyanmethin, sondern nur Chlorwasserstoff, Ammoniak, Essigsäure und Chloressigsäure gebildet. — Das *Bromkyanmethin*, durch Einwirkung einer alkoholischen Bromlösung auf eine wässrige des Kyanmethins erhalten, ist dem Chlorkyanmethin vollkommen analog. Es bildet etwas dickere, vierseitige Nadeln, die frisch bereitet 3 Moleküle Krystallwasser enthalten, welches sie an der Luft oder bei 100° verlieren. Schmelzpunkt: 141 bis 142° (uncorrigirt). — Durch Jodtinctur entstehen in einer wässrigen Lösung von Kyanmethin *Superjodide*. Die Verbindung  $C_6H_9N_3 \cdot J_2$  bildet vierseitige Prismen, welche im auffallenden Lichte roth, im durchgehenden gelb erscheinen. Sie verlieren an der Luft, beim Trocknen und bei Erhöhung der Temperatur leicht Jod, indem sie zu einer theerähnlichen Flüssigkeit zusammenschmelzen, und lassen sich aus diesem Grunde auch nicht weder aus Alkohol noch Aether umkrystallisiren. Eine isomere Verbindung  $C_6H_8JN_3$ , HJ konnte nicht daraus erhalten werden. Durch Behandeln von jodwasserstoffsau-rem Kyanmethin mit Jodtinctur oder durch Auflösen der vorhergehenden Verbindung in Natronlauge und Versetzen mit Salzsäure entsteht das *jodwasserstoffsäure Dijodid*  $C_6H_9N_3 \cdot HJ_2$ . Die violetten Krystalle dieser Verbindung erscheinen im durchgehenden Lichte orangegelb. Gelöst in Natronlauge und mit Salzsäure übersättigt, scheiden sich dieselben unverändert wieder ab. Mit Wasser gekocht verlieren sie 2 Moleküle Jod. Durch nochmalige Behandlung dieser Krystalle in alkoholisch-wässriger Lösung mit Jodtinctur entsteht die sehr unbeständige Verbindung  $C_6H_9N_3 \cdot HJ_2$  in dunkelblauen Prismen. Aus diesen werden durch ferner zugesetztes Jod nur theerartige Producte erhalten. In Bezug auf die Constitution dieser Superjodide schließt sich Bayer der von Jörgensen (1) ausgesprochenen Ansicht an.

(1) In der Jahresber. f. 1869, 714 citirten Abhandlung.

eben und A. Rossi (1) haben bei Ihrer Unter-  
 suchung den normalen Butylalkohol auch das Butyl-  
 chlorid dargestellt. Chlorbutyl wurde mit einem Ueberschuss  
 cyansaurem Kali und mit Alkohol von 85 Proc.  
 eingeschmolzen und zwei Tage lang auf 100  
 erhitzt. Die alkoholische Flüssigkeit wurde dann  
 mit Kali versetzt und zwei Tage lang am Rückfluss-  
 r andererseits durch Quecksilber abgesperrt war,  
 Dann wurde bis zur Trockne destillirt, auf dem  
 noch etwas Wasser gegossen, wieder abdestil-  
 lirt, beides Destillate in salzsäurehaltigem Wasser  
 gelöst. Die schwach saure Lösung wurde zur Trockne  
 gedampft und durch Ausziehen mit starkem Alkohol das  
 Chlorbutyl vom Chlorammonium getrennt. Aus dem  
 Rückstand der alkoholischen Lösung erhaltenen  
 Chlorbutyl wurde durch Destillation mit Kalk aus einem  
 Brennröhrchen, dessen vorderster Theil Stücke  
 freiem Baryt enthielt, die freie Base abgeschie-  
 den. In einem durch Kältemischung gekühlten Reci-  
 pienten gefangen. Auch bei der Darstellung der nor-  
 malsäure aus Chlor-, Brom- und Jodbutyl wurde  
 das Chlorbutyl als Nebenproduct gewonnen. Diese sowohl als  
 cyansaurem Kali dargestellte Base enthielt jedoch  
 noch beträchtliche Mengen der secundären und  
 tertiären. Das durch fractionirte Destillation daraus  
 erhaltene Butylamin ist eine bei 75.5° (bei 740 mm.  
 Druck) ganz constant siedende, sehr hygroskopische,  
 Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Ge-  
 schmack, die an der Luft raucht und Kork- sowie Kaut-  
 schuk angreift. Spec. Gew. bei 0° = 0.7553, bei  
 33°. Es mischt sich mit Wasser in allen Ver-  
 hältnissen und seine Lösung schlägt Blei-, Aluminium-,  
 Kupfer-, Silbersalze nieder. Die mit Kupfer-

und Silbersalzen erhaltenen Niederschläge lösen sich im Ueberschuß der Base wieder auf, und ebenso scheint sich auch der Thonerdeniederschlag zu verhalten. Das *Butylaminchloroplatinat* schießt in goldgelben Krystallblättern an, die in kaltem Wasser wenig, ziemlich löslich in warmem Wasser und in Alkohol sind. — Die höher siedenden Theile der Flüssigkeit, aus welcher das Butylamin abgetrennt, enthielten noch *Dibutylamin* und *Tributylamin*. Ersteres siedet bei ungefähr 158 bis 160°, letzteres gegen 208°.

G. Krämer (1) hatte früher gefunden, daß die höher siedenden Theile der Nebenproducte, welche sich bei der Chloralfabrikation bilden, erhebliche Quantitäten von Aethylchlorid und Aethyldenchlorid enthalten. A. W. Hofmann (2) hat gezeigt, daß sich deshalb diese Theile vortheilhaft zur Darstellung von Aethylenbasen eignen. Etwa 30 kg einer zwischen 70 und 100° siedenden Flüssigkeit, welche Hr. Schering Hofmann zur Verfügung gestellt hatte, wurden in einer emaillirten Autoklave von Gufseisen mit einem Ueberschuß von alkoholischem Ammoniak etwa acht bis zehn Stunden auf circa 110° erhitzt (3), die erhaltene braune Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Salmiak abfiltrirt und von dem Alkohol und nicht angegriffenen Chloriden durch Destillation befreit. Aus dem zurückbleibenden Syrup schossen dann kleine Nadeln an, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser und Waschen mit Alkohol, in welchem sie unlöslich waren, gereinigt wurden. Sie hatten dann die Zusammensetzung des salzsauren Aethylendiamins  $(C_2H_4)(NH_2)_2, 2 HCl$ . Es wurden etwa 1½ kg dieses schönen Salzes gewonnen, welches prächtige, silberglänzende, 10 bis 15 cm lange Nadeln bildete. Die

Darstellung  
von Aethylen-  
basen.

(1) Jahresber. f. 1870, 609. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 666; Berl. Acad. Ber. 1871, 389; Dingl. pol. J. 222, 93; Bull. soc. chim. [2] 16, 278. — (3) Diese Operation wurde in Werkstätten von Martius und Mendelssohn-Bartholdy zu Rummelsburg unter Leitung von G. Krell ausgeführt.

rtterlauge lieferte nach dem Destilliren mit Natronhydrat d Sättigen des Destillats mit Salzsäure zuerst noch Krylle des genannten Salzes, später Salze der höheren Aenbasen.

E. Erlenmeyer hat vor einigen Jahren (1) gezeigt, s aus Ammoniak und Chlorcyan erhaltenes Cyanamid roh fortgesetzte Einwirkung von Ammoniak in Guanidinorhydrat umgewandelt wird. A. Bannow (2) hat gefunden, daß das Jodcyan durch Ammoniak unmittelbar in anidinjodhydrat übergeht. Schließt man Jodcyan mit nem dreifachen Gewichte alkoholischen Ammoniaks (von Proc.) in eine Röhre ein, so ist nach dreistündiger Distion im Wasserbade der Geruch des Jodcyans völlig schwunden, und der farblose Röhreninhalt liefert beim rdampfen fast reines Guanidinsalz in nahezu theoretischer menge. Daß sich so nicht zuerst Cyanamid bildet, rührt ch Bannow möglicherweise von der größeren Löslich-t des Jodammoniums her, welches, da es der Reaction ht wie Salmiak entzogen wird, das Cyanamid sofort in anidinjodhydrat umwandeln kann.

Von der Ansicht ausgehend, daß Kreatin Methyluridoessigsäure sei, Essigsäure in welcher ein alkoholischer asserstoff durch den Amidrest des Methylguanidins ersetzt , hat H. Huppert (3) die Einwirkung von Monochlorigsäure auf Methylguanidin und einige andere ähnliche rbindungen studirt. Er erhielt jedoch nicht Kreatin, son-n eine Verbindung  $C_4H_{11}N_3O_3$ , welche Er als *Glykolyl-Me-lguanidin* bezeichnet und welche sich denen anschließt, Chloressigsäure bei der Reaction auf Triäthylamin und äthylphosphin, mit Piperidin und Strychnin liefert. ch zwölfstündiges Erhitzen einer wässerigen Lösung i chloressigsaurem Methylguanidin auf  $120^\circ$ , Kochen mit

(1) Jahresber. f. 1868, 685. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, ; Bull. soc. chim. [2] 15, 305. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1, 879.

Bleihydrat, Ausfällen des Bleis aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen bis zum dünnen Syrup wurde die Verbindung in farblosen, dicken, rhombischen Täfelchen, die bald unter einander zu unregelmäßigen Haufen verwachsen, erhalten. Diese Krystalle lösen sich leicht in Wasser und reagiren nicht auf Lackmuspapier. Bei höherer Temperatur schmelzen sie, ohne zu sublimiren. Mit gasförmigem Chlorwasserstoff verbindet sich die Substanz zu einem Salz  $C_4H_{11}N_2O_2, HCl$ . Aus wässriger Salzsäure kann dieses nicht erhalten werden. Mit Platinchlorid und mit salpetersaurem Silber entstanden die Verbindungen  $C_4H_{11}N_2O_2, H_2PtCl_6$  und  $C_4H_{11}N_2O_2, Ag$ .

Das erwähnte *Chlorhydrat* schmolz schon unter 100° wurde über dasselbe bei 100° Chlorwasserstoff geleitet, gaben 2 Moleküle des Salzes 1 Molekül  $H_2O$  ab. Der Wasserverlust macht also nur halb so viel aus, als er hätte betragen müssen, wenn eine Verbindung von der Zusammensetzung des Kreatins entstanden wäre.

A. d. Claus (1) berichtet über die Zersetzung des Acroleinammoniaks durch trockene Destillation. A. Baeuer hat die Ansicht ausgesprochen, daß die, früher als Zersetzungsproduct des Acroleinammoniaks von Claus beschriebene Base, Picolin sei. Claus hat in Folge dessen das von seinen früheren Untersuchungen noch übrig gebliebene Platindoppelsalz der von ihm erhaltenen Base untersucht und in der That mit demjenigen des *Picolins* identisch gefunden. Auch die von Prof. Werber untersuchte toxische Wirkung dieser Base stimmte mit der des *Picolins* überein. Letztere Verbindung ist jedoch nicht das Zersetzungsproduct des Acroleinammoniaks, sondern entsteht erst aus dem secundären Zerfall einer nicht flüchtigen Base, von der immer bei der Destillation ein T

(1) Ann. Chem. Pharm. 150, 232. — (2) Jahresber. f. 1869, — (3) Jahresber. f. 1864, 417.



unverändert übergerissen wird. Um diese zu trennen wurde das rohe Destillat des Aet mit immer neuen Mengen (etwa der hundert) geschüttelt, bis nur eine kleine Menge Theers zurückblieb, die Lösung mit Salzsäure filtrirt, auf dem Wasserbade eingedampft, auf scheidenden harzartigen Häuten abfiltrirt, mit Aet gesättigt und dann die freien Basen mit Aet gewaschen. Nach dem Entwässern mit Chlorcalcium wurde abgedunstet, in Salzsäure gelöst, stark verdünnt und mit Platinchlorid behandelt. Das Picolinplatin wurde gelöst, während das der anderen Base aus der Lösung theilweise wurde aber erst nach Verarbeitung stehenden Materials aufgefunden. Die durch Destillation, Ueberführen in das Platindoppelplatin mit Alkohol erhaltene Base, welche noch nicht vollkommen rein war, hatte nach Bestimmung die Zusammensetzung des Aet. Sie ist dieser Verbindung vielleicht isomer. Zwischenglied zwischen Acroleinammoniak

---

Waltl (1) hat eine Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften des Anilins und sein veröffentlicht.

V. Merz und W. Weith (2) geben eine Beschreibung des schon im vorigen Jahre besprochenen Thioanilins  $(C_6H_4NH_2)_2S$ . Es wird Mitgetheilten noch Folgendes hinzuzufügen. Wirkung von Chloracetyl oder Eisessig auf Thioanilin. *Acetylderivat*  $(C_6H_4NH.C_2H_3O)_2S$  als krystallin. In Alkohol leicht, in kaltem weniger, in Aet

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 20, 233. — (2) Ber. 1871, 364; Zeitschr. Chem. 1871, 161; B. 15, 233.

wenig lösliche Masse. Wird durch verdünnte siedende Schwefelsäure leicht in Essigsäure und Thioanilinsulfat zer-  
 setzt. Schmelzpunkt des Chloracetylpräparats  $213.5^{\circ}$ , des  
 Eisessigpräparats  $215^{\circ}$ . — Erhitzt man Thioanilin mit Schwe-  
 felkohlenstoff in weingeistiger Lösung, so entstehen unter  
 Entwicklung von Schwefelwasserstoff gelbliche Flocken,  
 welche nach dem Waschen mit Weingeist und Aether und  
 Auskochen mit Schwefelkohlenstoff sich als ein Gemenge zweier  
*Sulfocarbverbindungen*, nämlich  $\text{CS}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$   
 und  $(\text{CS})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$  ergaben. Die Mischung  
 ist mikrokrySTALLINISCH, sie schmilzt unter Zersetzung erst  
 bei höherer Temperatur. Concentrirte siedende Salzsäure  
 wirkt ziemlich langsam ein, wobei Schwefelwasserstoff,  
 Kohlensäure und Thioanilin entstehen. Ein senföartiges  
 Product wurde nicht beobachtet. — Das früher bei der  
 Darstellung des Thioanilins aus Schwefel und Anilin  
 beschriebene Harz ergab nach dem Auskochen mit salz-  
 säurehaltigem Wasser, Behandeln mit warmer concentrirter  
 Salzsäure und Ausfällen durch Wasser Zahlen, welche zu  
 der Formel  $\text{S}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_4$  führten. Unter Zuzug von Blei-  
 glatte geschwefeltes Harz enthielt 35.7 Proc. Schwefel;  
 aus diesem mit Salzsäure gezogenem Educt an 25 Proc.

Thioanilin.

Ad. Claus und W. Krall (1) haben bei der Fort-  
 setzung Ihrer Untersuchung über die Einwirkung von Ani-  
 lin (1 Molekül) auf mit Schwefelkohlenstoff verdünntem  
 Chlorschwefel (1 Molekül) gefunden, daß nicht, wie in  
 einer früheren Notiz (2) angegeben, neue Verbindungen,  
 sondern bereits bekannte entstehen. Es nimmt hierbei der  
 Schwefelkohlenstoff an der Einwirkung Theil, welche in  
 zwei Phasen verläuft. In der ersten kommen 2 Moleküle  
 Chlorschwefel auf 4 Moleküle Anilin und gleichzeitig  
 1 Molekül Schwefelkohlenstoff zur Umsetzung und diese

Anilin gegen  
Chlor-  
schwefel.

(1) J. pr. Chem. [2] 3, 240; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 99;  
 Bull. soc. chim. [2] 15, 228. — (2) Jahresber. f. 1870, 761.

fast quantitativ genau nach der folgenden Gleichung  
 r Bildung von Sulfocarbanilid und salzs. Anilin und  
 r Abscheidung von Schwefel vor sich :



Richtigkeit dieser Gleichung wurde durch die  
 ge des abgeschiedenen Schwefels und des gebildeten  
 sauren Anilins nachgewiesen. In der zweiten Phase

Reaction wirkt der noch unveränderte Chlorschwefel  
 das gebildete Sulfocarbanilid in derselben Weise zer-  
 end ein, wie dies von A. W. Hofmann (1) für Jod  
 angewiesen ist, indem Triphenylguanidin und Phenyl-  
 öl entstehen, nach der Gleichung :



se Reaction wurde auch durch Einwirkung von  
 orschwefel auf nach gewöhnlicher Weise dargestelltes  
 focarbanilid controlirt.

Ad. Claus (2) führt noch an, daß wenn man Chlor-  
 wefel und Anilin in zwei gesonderten flachen Gefäßen  
 er eine Glasglocke bringt, der Chlorschwefel unter  
 wefelabscheidung dem Anilin Wasserstoff entzieht und  
 nit die Bildung von complicirt zusammengesetzten  
 bstoffen veranlaßt.

Nach A. Stiassny (3) bildet sich durch Erhitzen von  
 flichem Anilin und Phosphor unter Zusatz von Wasser  
 linroth, indem sich Phosphorwasserstoff bildet und der  
 werdende Sauerstoff das Anilin oxydirt.

O. Wallach (4) hat Anilin und Toluidin auf Chloral  
 wirken lassen und glaubt neue, basische Verbindungen  
 alten zu haben. Auch salzsaures Anilin hat Er auf  
 ehyd und auf Chloral einwirken lassen. Die von Mau-  
 né (5) gemachten Angaben kann Er nicht bestätigen.

(1) Jahresber. f. 1869, 632. — (2) J. pr. Chem. [2] 3, 256. —  
 Dingl. pol. J. 1869, 413. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 669;  
 . soc. chim. [2] 18, 311. — (5) Jahresber. f. 1870, 762.

H. Vohl (1) hat einige Verbindungen des Anilins mit Jodmetallen beschrieben. *Jodzink-Anilin*  $C_{12}H_7N + ZnJ$  entsteht durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Anilin und Jodzink. Man erwärmt das entstandene Krystallmagma bis zum Sieden, wobei sich die Krystalle lösen, filtrirt und läßt erkalten. Die Verbindung scheidet sich dann in stark glänzenden, farblosen Säulen und Nadeln aus, welche von Weingeist leicht, von Wasser nur unter theilweiser Zersetzung gelöst werden. Beim Erhitzen auf dem Platinblech entweicht zuerst Anilin, nachher treten Zersetzungsproducte neben Joddämpfen auf und Zinkoxyd bleibt als Rückstand. Das *Jodcadmium-Anilin*  $C_{12}H_7N + CdJ$  wird ebenso wie die Zinkverbindung dargestellt. Es bildet prächtig glänzende, lange Nadeln und zeigt ein viel größeres Bestreben zu krystallisiren, als das Zinksalz. *Jodquecksilber-Anilin*  $C_{12}H_7N + HgJ$  entsteht durch Auflösen von Quecksilberjodid in einer siedenden weingeistigen Anilinlösung. Nach dem Filtriren und Erkalten schießt das Salz in schönen schwefelgelben Tafeln und Säulen an. Das Salz kann nicht durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt werden, weil es sich beim Auflösen sofort unter Abscheidung eines prächtigen zinnoberrothen krystallinischen Niederschlages zersetzt, welcher später beschrieben werden soll. Das gelbe Salz ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Anilin und anilinhaltigem Weingeist. An der Luft verliert es Anilin und färbt sich zinnoberroth. Wird das Salz in einem Reagenscylinder vorsichtig geschmolzen, so erstarrt es beim Erkalten krystallinisch und es bilden sich an einzelnen Stellen prächtig zinnoberrothe Krystallvegetationen. Es ist unter Zersetzung flüchtig. Eine *Jodzink-Toluidinverbindung* kann ganz analog dem Jodzink-Anilin erhalten werden; es bildet concentrisch wawellitähnlich gruppirte Nadeln.

Anilin und  
Jodmetalle.

(1) Arch. Pharm. [2] 149, 201; vgl. Jahresber. f. 1863, 411; f. 1865, 854.

Ch. Bardy (1) hatte die Einwirkung von Methyl- auf Methylanilin- und Anilin. W. Hofmann und andere Versuche dieses Chemikers finden. 10 kg sehr reines Anilin, 1 kg reinem Methylalkohol, in Autoclaven während 8 bis 10 Stunden bei 280 bis 300° unter Wirkung starker Natronlauge versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit einem Dampfstrahl destilliert, das Destillat befand sich jedoch noch in Methylanilin noch eine höher siedende Substanz. Es ist nicht ausgehend, dass die Dimethylgruppe gebildet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde dann durch Erhitzen wiederum, in Autoclaven mit einem Ueberschuss von Methylalkohol bei 300°. Das dann abgeschiedene Destillat, das die höheren siedenden Substanzen enthielt, wurde mit Jodmethyl versetzt. Es wurde dann aus einem Gemenge von Methyljodid und Jodmethyl durch Reinigung wurde fractioniert. Die Jodide der höheren Substanzen wurden in Chloride übergeführt und destilliert. Es wurde so er-

#### Dimethylirtes Anilin

• Toluidin

• Xylidin

(1) Bull. soc. chim. [2] 1871, 742; Berl. Acad. Ber. 1871

|                       |                                                           |                                             |                            |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------|
| Dimethylirtes Cumidin | $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$<br>$(\text{CH}_3)_2$    | In Fraction 225 bis 280<br>und 240 bis 245. | Methylierung<br>im Anilin. |
| " Cymidin             | $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$<br>$(\text{CH}_3)_2$ | In Fraction 255 bis 260<br>und 270 bis 275. |                            |

Das letzte Glied der Reihe  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$   $(\text{CH}_3)_2$  =  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{N}$ ,

die Base mit pentamethylirter Phenylgruppe konnte nicht erhalten werden. In Bezug auf die angewandten Namen bemerken Hofmann und Martius, daß dieselben nur aus Opportunitätsgründen gebraucht seien, daß aber nicht dadurch ausgedrückt werden solle, daß z. B. Xylin bei der Methylierung mit Jodmethyl genau die nämliche Base wie die erhaltene liefere. Die durch Methylierung des starren Toluidins erhaltene Base hatte mit der synthetisch dargestellten große Ähnlichkeit, doch wollen Hofmann und Martius die Identität beider nicht bestimmt aussprechen.

Durch Einwirkung von Methylanilin auf salzs. Anilin wollen Ch. Girard und G. Vogt (1) Methyldiphenylamin als bei 270° (unter 528 mm Quecksilberdruck) siedende Flüssigkeit erhalten haben. Es lieferte mit Anderthalb-Chlorkohlenstoff erhitzt einen prächtigen, blau violetten Farbstoff. Methyldi-  
phenylamin.

Ch. Bardy (2) macht darauf aufmerksam, daß Er schon im Januar 1870 die Darstellung und die Reactionen des Methyldiphenylamins beschrieben habe (3) und daß Seine Base verschieden von der von Girard und Vogt sei. Das aus Jodmethyl und Diphenylamin erhaltene Methyldiphenylamin bildet eine flüssige farblose Substanz von angenehmem Geruch und 290° Siedepunkt. Mit Salpetersäure liefert sie prachtvolle, violette, mit den meisten wasserentziehenden Mitteln blaue Färbung. Nach dem von

(1) Compt. rend. 33, 627; J. pr. Chem. [2] 4, 286; Zeitschr. Chem. 1871, 468. — (2) Compt. rend. 33, 751; Zeitschr. Chem. 1871, 469. — (3) Jahresber. f. 1870, 1242.

irard und Vogt angegeben. Methylamin auf salzsauren theerigen Substanzen wirkt außer dem Siedepunkt nichts gemeinsam hat.

V. Meyer und O. Stuber (4) haben aus dem durch Bromirung von Anilin durch salpetrige Säure erhaltenen 4) Dibrombenzol, sondern es wird. Sie ziehen daraus die beiden Ihnen dargestellten Diämine voneinander gegenüber, sondern es von Riche und Berthelot. Sie halten das Dibromanilin mit Dibrombenzol verschieden von dem aus Dibrombenzol entstehende  $\alpha$ -N-Methylanilin. In einem Versuch, es entstand ein Salz. Auch die Acetylverbindung des letzteren krystallisirt in hellgelben Nadeln, welche bei 141 bis 143° (umgewandelt) im Nitriren kein wohlcharakterisiertes Nitrobenzol

Nach O. Stüber (5) durch Behandlung von salzsaurem Anilin eine neue Modification des Anilins beschrieben ist.

W. Rudnew (6) hat es in Gottlieb und von C. G. R. als identisch oder isomorph

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1870, 446. — (3) Compt. rend. 68, 1207. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 202; Bull. soc. chim. Paris, 1871, 445.

Versuche angestellt. Durch allmähliges Eintragen von 1 Th. reinen Acetanilids in ein abgekühltes Gemisch von 40 Th. Vitriolöl, Ausfällen mit Schnee, Waschen mit Wasser und schwachem Ammoniak und wiederholtem Umkrystallisiren, wurde *Dinitroacetanilid*  $C_6H_5(NO_2)_2NH(C_2H_5O)$  in langen, fast farblosen Nadeln erhalten (1). Es ist unlöslich in kaltem Wasser, leichter löslich in siedende Wasser und Alkohol. Es lässt sich sublimiren und schmilzt bei  $120^\circ$ . Uebergießt man es mit so viel Weingeist, dass ein dicker Brei entsteht, fügt 1 Mol. Aetzkali hinzu, kocht und fällt hierauf mit Wasser, so entsteht *Dinitroanil*  $C_6H_5(NO_2)_2NH_2$  als grünlichgelbes Pulver, das unter dem Mikroskop als aus rhombischen Tafeln bestehend erscheint. Es ist in Wasser unlöslich. 1000 Th. Weingeist von 1 Proc. lösen bei  $18^\circ$  5·8 Th. Es schmilzt bei  $175^\circ$  und sublimirt zwischen zwei Uhrgläsern in sehr kleinen rhombischen Blättchen. — *Dinitrocitraconanil*  $C_6H_5(NO_2)_2N(C_6H_4O)$  durch Eintragen von 10 Th. Citraconanil in ein gut gekühltes Gemisch (150 Th.) von 1 Th. rauchender Salpetersäure und 2 Th. Vitriolöl, Ausfällen mit Schnee und Umkrystallisiren aus Weingeist erhalten, bildete farblose Nadeln, die bei  $120^\circ$  schmelzen, und in Wasser fast unlöslich in kaltem Weingeist kaum, in siedendem Weingeist leicht löslich sind (2). Durch Zerlegen des Dinitrocitraconanils durch Erhitzen mit Sodälösung wurde ein Dinitroanilin erhalten, welches völlig identisch mit dem aus Dinitroacetanilid erhaltenen war. Auch das nach Clemm's Angabe aus Dinitrobrombenzol dargestellte Dinitroanilin erwies sich mit den eben beschriebenen Dinitroanilinen identisch. Durch Einwirkung von mit salpetriger Säure gesättigtem Alkohol erhält man daraus gewöhnliches, bei  $87^\circ$  schmelzendes Dinitrobenzol.

(1) Mononitroacetanilid schmilzt nach Rudnew bei  $207^\circ$ .

(2) Nach diesem Verfahren lässt sich diese Verbindung entgegen Gollieb leicht darstellen.



P. Griess (1) hat durch trockene Oxydation früher (2) beschriebenen Diamidolmes Phenylendiamin  $C_6H_4(NH_2)_2$  erhalten



Es ist hierbei einerlei, ob man die eine oder die beiden Diamidosäuren anwendet. Diese schmilzt bei  $99^\circ$ , ist also von den beiden früher (3) beschriebenen  $\alpha$  (Schmelzp.  $68^\circ$  bis  $100^\circ$ ) Phenylendiaminen verschieden. Es ist löslich in Wasser, in Alkohol und in Aether; in wässriger Lösung krystallisirt im größten Theile wieder aus in weissen, farblosen, rechtwinkelig vierseitigen Tafeln. Siedepunkt  $252^\circ$ . Das schwefels. Salz  $C_6H_4(NH_2)_2, SO_4H_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$  krystallisirt in glänzenden Blättchen. Das Krystallwasser verliert sich beim Erhitzen auf etwas über  $100^\circ$ . Das Platinchlorid, wenn man es zu der Base hinzusetzt, bildet einen aus braunen Flocken bestehenden Niederschlag. Eine Lösung der salzs. Base mit einer concentrirten Salpetersäure versetzt, scheidet alsbald Nadeln aus, welche das salzs. Salz einer Base im freien Zustand durch Ammoniumchlorid in hochgelbe, mikroskopische Nadeln, in neutralen Lösungsmitteln fast vollständig unlöslich. Griess vermuthet, dass diese Base die Formel  $C_{12}H_{10}N_4$  hat und sich im Sinne folgender Gleichung bildet:



(1) J. pr. Chem. [2] 38, 148; Bull. soc. chim. Paris, 1869, 486. — (2) Jahresber. Chem. 1869, 486. — (3) Jahresber. Chem. 1869, 486.

Das von V. Merz und W. Weith (1) wie das Thio-<sup>Toluidin.</sup>  
 anilin (unter Anwendung von Bleiglätte) erhaltene *Thio-*<sup>Thiotoluidin.</sup>  
*toluidin*  $C_{14}H_{16}N_2S$  krystallisirt aus Weingeist in grossen  
 farblosen, dem Naphtalin ähnlichen Blättern, mehr benzoë-  
 säureartig aus den eignen Salzlösungen. Es ist in Aether  
 und Weingeist leicht, in Wasser, auch in heissem, dagegen  
 nur wenig löslich. Schmelzpunkt 103 bis 103.5°. Mit  
 Säuren verbindet sich das Thiotoluidin leicht zu gut kry-  
 stallisirbaren Salzen, welche schon durch viel Wasser zer-  
 setzt werden. Sie reagiren hier noch stark sauer. *Thio-*  
*toluidinchlorhydrat*  $C_{14}H_{16}N_2S \cdot 2HCl$ , anhydri-  
 sches Salz. Wird aus salzs. Wasser in langen, farblosen und schön  
 glänzenden Prismen erhalten. Platinchlorid fällt aus con-  
 centrirtten Lösungen feine gelbe Nadeln der Doppelverbindung  
 $C_{14}H_{16}N_2S \cdot 2HCl + PtCl_4$ . *Thiotoluidinsulfat*  $C_{14}H_{16}N_2S \cdot$   
 $H_2SO_4$  fällt aus alkoholischen Lösungen der Base als  
 blendend weisser, anhydri-  
 scher Niederschlag. Durch kochen-  
 des Wasser wird es unter Abscheidung der Base zersetzt,  
 krystallisirt dagegen aus schwefelsäurehaltigem Wasser in  
 wawellitähnlichen Nadelgruppen, die 2 Mol. Krystallwasser  
 enthalten. — Erhitzte concentrirte Schwefelsäure löst das  
 Thiotoluidin zunächst fast farblos, dann erfolgt malaga-  
 braune Färbung. Saure Lösungen der Base werden durch  
 Erhitzen mit Oxydationsmitteln (wie Eisenchlorid, Kalium-  
 dichromat, Kaliumchlorat und Salzsäure u. s. w.) zuerst gelb,  
 dann braunroth, hierauf himbeerroth tingirt, endlich fallen  
 dunkle Flocken aus. Durch Chlorwasser entsteht schon in  
 der Kälte eine tiefgelbrothe Färbung.

Merz und Weith führen zum Schluss noch an, daß  
 Sie auch auf *Benzol* Schwefel mit und ohne Bleioxyd  
 hätten einwirken lassen, ohne jedoch positive Resultate zu  
 erhalten. Fünffach-Schwefelphosphor wirkte zwar ein, das  
 Reactionsproduct war aber stets phosphorhaltig und nicht

(1) In der S. 702 citirten Abhandlung.

destillirbar. Durch Erhitzen mit Spießglanz bildete sich außer wenig stinkendem Oel nur Diphenyl.

Um zu erfahren, welche Stellen die Nitrogruppe im Orthotoluidin einnehmen würde, haben F. Beilstein und A. Kuhlberg (1) Orthoacettoluid nitriert. Letzteres wurde in kalt gehaltene Salpetersäure von 46.5° B. eingetragen und dann durch Fällen mit Schnee *Nitroorthoacettoluid*  $C_7H_5(N\Theta_2).NH.(C_2H_5\Theta)$  erhalten, welches mehrmals aus Wasser umkrystallisirt, kleine gelbe Würfel oder beim langsamen Verdunsten größere rhombische Krystalle bildete. Schmelzpunkt 101 bis 102°. In siedendem Alkohol leicht löslich, dagegen sehr schwer selbst in kochendem Wasser. Durch Zerlegen mit der theoretischen Menge alkoholischen Kali's erhält man daraus *Nitroorthotoluidin*, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt safrangelbe, lange feine Nadeln bildet. Schmelzpunkt 133 bis 134°. Es löst sich leicht in Säuren und wird daraus durch Ammoniak gefällt. Die Salze der Base sind sehr wenig beständig. Durch Zersetzen des schwefels. Diazosalzes mit absolutem Alkohol erhält man ein *Nitrotoluol*, welches constant bei der Temperatur des Metanitrotoluols übergeht und auch bei — 20° nicht erstarrt. Das daraus erhaltene *Toluidin* war flüssig, wie Metatoluidin, indessen zeigte das Acetylderivat desselben keinen constanten Schmelzpunkt. Ob sich (wie Beilstein und Kuhlberg erwarteten) zwei Nitroderivate aus dem Orthoacettoluid bilden, wurde nicht entschieden.

V. Meyer (2) bemerkt zu dieser Abhandlung, dass sich die Resultate derselben aus der von Ihm (3) aufgefundenen Regelmäßigkeit bei der Substitution der aromatischen Amine leicht erklären, hält es aber theoretisch für völlig unwahrscheinlich, dass beim Nitriren des 1,3 To-

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 99; Bull. soc. chim. [2] 15, 249. —  
(2) Zeitschr. Chem. 1871, 190. — (3) Jahresber. f. 1870, 515.

luidins zwei isomere Nitrotoluidine entstehen. Auch in den Versuchen von Beilstein und Kuhlberg sei nichts, was diese Annahme stütze.

E. Wroblevsky (1) hat einige Derivate des Meta- und Orthotoluidins studirt. Das rohe Toluidin wurde zur Trennung der Para- und Metaform mit etwas mehr als der theoretischen Menge Eisessig 16 Stunden lang zum Sieden in einem Kolben mit Steigrohr erhitzt, nach dem Erkalten das Erstarrte (der grösste Theil) von dem unverbundenen Rest abdestillirt und dieses Toluidin 3 Tage lang mit der erforderlichen Menge Eisessig erhitzt. Die nun erhaltene feste Verbindung bestand aus reinem *Metaacettoluid*, zeigte jedoch nicht den Schmelzpunkt  $105^{\circ}$ , sondern  $98^{\circ}$ . Durch Eintropfen von Brom zu in Wasser suspendirtem *Metaacettoluid* erhält man neben sehr wenig Harz *Bromacettoluid*  $C_7H_6Br(NH.C_2H_3O)$ . Die reine Verbindung krystallisirt in schönen langen glänzenden Nadeln, welche bei  $156$  bis  $157^{\circ}$  schmelzen und in Alkohol und siedendem Wasser leicht löslich sind. Durch Zersetzen der Acetylverbindung mit alkoholischem Kali entsteht *Bromtoluidin*  $C_7H_6Br.NH_2$ , welches nach dem Ueberdestilliren mit Wasserdampf fest ist und in grossen schönen Octaëdern krystallisirt. Es schmilzt bei  $57^{\circ}$  und siedet unter völliger Zersetzung gegen  $240^{\circ}$ . Leicht löslich in Weingeist, sehr schwer in Wasser. Von den Salzen wurden dargestellt  $C_7H_6Br.NH_2.HCl$ ,  $(C_7H_6Br.NH_2)_2H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$  und  $C_7H_6Br.NH_2.HNO_3$ . Sie sind sämmtlich in Wasser löslich und krystallisiren gut. Das salpeters. Salz, in bekannter Weise mit salpetriger Säure und Alkohol zerlegt, lieferte *Orthobromtoluol*, welches bei  $182^{\circ}$  siedete und durch Chromsäurelösung oxydirt in bei  $153^{\circ}$  schmelzende *Orthobrombenzoesäure* überging. Durch Zerlegen des Perbromids

Ortho- und  
Metatoluidin-  
derivate.

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 185, 210 u. 271; Bull. soc. chim. [2] 15, 250; 16, 188.

$\text{H}_2\text{Br} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Br}_2$  durch absolut *tribromtoluol* (1)  $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3$  er-  
 $\text{H}_2 \cdot \text{HN}\Theta$ , 26 g  $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3$ , statt  
 en durch Brom (4 Atome) streic-  
 ge Lösung von salza. *Metatolu-*  
*luidin*  $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3(\text{NH}_3)$ . Die na-  
 stillirte Base krystallisirt in schö-  
 nadeln, welche in Weingeist leic-  
 h sind. Schmelzpunkt  $50^\circ$ .

kuren und ist isomer mit den  
*tribromtoluidinen*. — Zur Darst-  
 urde das Nitrotoluidin in mit  
 n Alkohol eingetragen. Dur-  
 kpfen (4 Atome) in die salz-  
 ns scheiden sich weiße Flocken  
 m Ueberdestilliren mit Wasse-  
*montoluidin*  $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3\text{NH}_3$  erwies-

Alkohol und krystallisirt darau-  
 n. Es schmilzt bei  $97^\circ$  und  
 kuren. Durch Eintragen dieser  
 iger Säure gesättigten Alko-  
 stiger Reaction *Tribromtoluol*  
 so aus dem Para- und Metato-  
 ntsteht, bildet sich aus Orthoto-  
 urch Bromiren von Acetoorthot-  
 asser entsteht *Dibromaceto-*  
 $\text{H}_2\Theta$ , welches schöne flache  
 hmilzt und bei Zerlegung mit  
 $\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{NH}_3$  als seideglänzende  
 hmelzen, liefert. Es vereinigt  
 ntfernt man auf bekannte Wei-  
 hält man ein neues, mit den fü-

(1) Vgl. diesen Bericht S. 449.  
 451.

*bromtoluol* (1), welches nach Wroblevsky die Structur 1, 3, 5 hat.

F. Beilstein und A. Kuhlberg (2) haben isomere Toluylendiamine untersucht. Das *schwefels. Salz* des von Hofmann (3) dargestellten Parametatoluylendiamins schießt aus Wasser in langen prismatischen, glasglänzenden Krystallen an, die sich leicht röthen. Durch Alkohol wird es aus seiner wässerigen Lösung in Krystallen gefällt. 100 Th.  $H_2O$  lösen bei  $19.5^{\circ}$  5.58 Th. Salz. Beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure liefert dieses Toluylendiamin keine chinonartigen Körper. — *Paraorthotoluylendiamin*  $C_7H_6(NH_2)_2$ . Nitriertes Paratoluidin wird mit Zinn und Salzsäure reducirt, die Lösung mit Schwefelwasserstoff entzinkt, zur Trockne verdunstet und aus dem trocknen Rückstand die freie Base durch Destillation mit innig gemengtem Aetzkalk aus einer Verbrennungsröhre in blendend weissen Schuppen erhalten. Es schmilzt bei  $88.5^{\circ}$ , siedet constant bei  $265^{\circ}$  und ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, leichter in siedendem löslich. Das *salzs. Salz* krystallisirt in langen Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind, das *schwefels. Salz*  $C_7H_6(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$  fällt aus der wässerigen Lösung durch Alkohol in Form blendend weisser perlmutterglänzender Schuppen. 100 Th.  $H_2O$  lösen bei  $19.5^{\circ}$  9.29 Th. Salz. Die freie Base und deren Salze oxydiren sich an der Luft weit leichter als das Parametatoluylendiamin. — *Metaorthotoluylendiamin* wird wie die vorhergehende Base aus nitriertem Metatoluidin dargestellt. Nach der Reduction krystallisirt aus der erkalteten Lösung das Zinnchlorürdoppelsalz  $C_7H_6(NH_2)_2 \cdot 2 HCl \cdot SnCl_2$  in blasgelben Tafeln und Blättern. Die aus diesem wie die vorhergehende abgeschiedene freie Base ist farblos, schmilzt gegen  $80^{\circ}$  und siedet constant bei  $270^{\circ}$ . Sie ist an der

Isomere  
Toluylen-  
diamine.

(1) Vgl. diesen Bericht S. 449. — (2) Zeitschr. Chem. 1871, 134; Bull. soc. chim. [2] 15, 249. — (3) Jahresber. f. 1861, 512.

unbeständiger als das Paraor sich selbst in trockenem Zustande, weshalb auch der Schmelzpunkt bestimmen lässt. Das *ortho*- $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist wasserfrei, pulverförmig löslich. In heißem Wasser wird der erkalteten Lösung wiederholt ausgefällt. 100 Th.  $\text{H}_2\text{O}$  als.

Penhouse (1) hat durch Reduction Natriumamalgam Triamidoore

Die Reduction gelingt auch, nach Kochen mit Zinn und Salze Behandeln mit Natriumamalgam. In der Luft stehen, so absorbirt sie

eine prachtvoll blaue Farbe. *idoorcin*  $\text{C}_7\text{H}_5(\text{NH}_2)(\text{NH})_2\text{O}_2$  bis Schwefelsäure zu dieser Lösung. *Salz* der Base in dunkel purpurnen ab, die durch Umkrystallisiren wenig löslich sind, von gelblich werden können. Das auf gleiche Weise bildet dünne, seideartige, in Wasser leichter löslich sind.

Das *salpeters. Salz* bildet purpurne überschüssige Salpetersäure. *Salz* krystallisirt in schwer löslichen Nadeln, das *pälorina.* bildet schneeflockige Nadeln oder Tafeln, das *ortho* freie Base, durch Behandlung mit Ammoniak oder durch genaue Neutralisation blauen alkalischen Flüssigkeiten in schneeflockige Nadeln mit grünen

fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Ammoniak, aber leicht in Natronlauge, mit schöner tiefblauer Farbe, die beim Kochen allmählig unter Freiwerden von Ammoniak verschwindet. — Salpetersäure wirkt leicht auf die Base ein und führt sie in eine Säure über, die krystallisirende Salze liefert.

Amidodimideorcin.

H. Baumhauer (1) schlägt für die von Kekulé angegebene graphische Formel des Rosanilins eine etwas veränderte vor, nach welcher die Methylseitenketten eine solche Stellung erhalten, daß die relative Stellung der Reste in den Toluidinmolekülen bei der Bildung des Rosanilins erhalten bleibt.

Rosanilin.

In einem Artikel der Wiener Neuen Freien Presse war behauptet, daß ein Dr. Jasnüger, früher Professor der Chemie an der Oesterreich-Ungarischen Theresia-Universität, schon im Jahre 1816 alle jetzt aus dem Anilin, Naphtalin, Anthrachinon und Phenol dargestellten Farbstoffe entdeckt habe. A. Bauer hat das Grundlose dieser Angabe in einem längeren Artikel nachgewiesen (2).

Theerfarben, Entdeckung.

P. Rother (3) hat durch mehrtägiges Erhitzen von Naphtylamin und Eisessig zu gleichen Gewichten das *Acetnaphtalid*  $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_2H_3O$  dargestellt. Dasselbe ist unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser, sowie in Alkohol. Es krystallisirt aus siedendem Wasser in schönen Nadeln, die von beigemengtem Farbstoff blaßroth sind. Durch Sublimation erhält man es in weissen, äußerst zarten, locker in einander verwobenen Fäden, die den feinsten Seidenhaaren gleichen. Dieses sublimirte Acetnaphtalid schmilzt bei  $159^\circ$  und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Concentrirte Salzsäure wirkt selbst beim Kochen nicht darauf ein, dagegen wird es durch längeres Kochen mit Kalilauge in seine Generatoren gespalten.

Naphtylamin-derivate.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 547. — (2) Laut einer Notiz in Chem. News 22, 125. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 850.



intragen in kalte rauchende  
Lösung mit Wasser entsteht  
 $C_{10}H_7NH_2 \cdot C_6H_5O$  als krystal-  
linisch sublimirt in feinen grün-  
lichen Theil dabei zersetzt.  
1 Mol. zu 1 Mol. in Schwefel-  
naphthalid entsteht *Monobrom-*  
 $C_{10}H_6Br \cdot NH_2$ . Dasselbe krystallisirt  
in concentrisch gruppirte  
Krystalle. In kaltem und heissem

Durch Einwirkung einer  
Gewth. Wasser scheidet  
ein Oel ab, das beim Erhitzen  
*naphthylamin*  $C_{10}H_7NH_2$ .  
Warzen zusammengefügt  
Farbe und höchst widerlich  
schmilzt bei  $94^\circ$  und vert  
von denen das *salz.* und  
ne Krystallform ausgezeic-  
nung durch Ueberführ-

Zersetzen mit Alkohol er-  
halten identisch mit dem von G. L.  
des Naphthalins dargeste-  
talin. Diese Thatsache schenkt  
ein Interesse, als sie ihm  
beint, die Constitution der  
Naphthalin-  
Girard und G. Vogt (2)  
Naphthalin-  
zugeschmolzener Röhre  
Stunden lang auf  $280^\circ$ , so

Naphthylamine-  
derivate.

Um das *Phenyl-naphthylamin* zu isoliren behandelt man mit concentrirter Salzsäure und dann mit heissem Wasser. Das Wasser zersetzt den grössten Theil des salzs. Phenyl-naphthylamins und löst die salzs. Verbindungen der übrigen Basen auf. Das als Oel abgeschiedene, beim Erkalten erstarrende Phenyl-naphthylamin wird abfiltrirt, noch einmal unter alkalischem Wasser geschmolzen, von neuem abfiltrirt, auf Löschpapier getrocknet, und, um anhaftende ölige Substanzen zu entfernen, heftig abgepresst. Dann krystallisirt man es aus Alkohol um. Es bildet nun kleine warzenförmige Krystallgruppen, welche bei 60° schmelzen und in Alkohol, Benzol und Aether löslich sind. Diese Lösungen sind dichroëtisch. Es siedet unzersetzt bei 315° unter einem Drucke von 528 mm Quecksilber. Die Lösung in Schwefelsäure ist farblos, fügt man aber eine Spur Salpetersäure hinzu, so nimmt sie eine grüne Färbung an, welche nach und nach in Blau übergeht. Die durch Einleiten von Salzsäure in eine Auflösung der Base in Benzol dargestellte salzs. Verbindung ist krystallinisch, weiss, löslich in absolutem Alkohol und zersetzt sich mit gewöhnlichem Alkohol theilweise, mit Wasser vollständig. Ebenso wie das Phenyl-naphthylamin wird die dem Toluidin entsprechende Base, das *Kressyl-naphthylamin*, erhalten. Dieselbe ist in reinem Zustande weiss und färbt sich schwach röthlich; sie krystallisirt in schönen Formen, löst sich in Alkohol, Aether und Benzol. Das Kressyl-naphthylamin schmilzt bei 79° und siedet bei 290° unter einem Drucke von 528 mm Quecksilber. Die schwefels. Lösung färbt sich durch eine Spur Salpetersäure mahagonibraun, die salzs. Verbindung ist eben so unbeständig und wird eben so dargestellt, wie die der vorhergehenden Base, sie bildet jedoch viel grössere Krystalle.

R. Böttger und Th. Petersen (1) haben einige

Stickstoffver-  
bindungen  
des Anthra-  
chinons.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 226; J. pr. Chem. [2] 4, 324;

verbindungen des Anthrachinons: 1. Das Dinitroanthrachinon (1), das schon früher beschrieben wurde, wendet man am besten Natriumidoanthrachinon schmilzt bei 230° in eine farblose Flüssigkeit, mit grünlichem Schmelzen beim Erkalten; schon unter diesem Schmelzen es in prächtigen granatrothen, sechsseitigen flachen Nadeln mit grünlichen Schmelzen mit ätzendem Alkali oder durch Einleiten von salpetriger Säure oder essigätherische Auflösung bildet die Ausscheidung eines zarten Pulvers, das veränderlichen und in etwas (beobachtet) unter starkem Aufblähen in eine schaumige Azokörpers. In der Lösung ist  $C_{14}H_8N_4O_4$  zusammengesetzt. Es löst er sich leicht mit schönem Schmelzen ist er unlöslich. Durch Kochen in der Kälte fällt aus der Lösung ein braunes Zersetzungsprodukt Diamid nieder. Böttger hat diese Verbindung die einwertige oder  $N\left\{\begin{smallmatrix} HN \\ \ominus \end{smallmatrix}\right\}$  zweimal annehmen die Bildung durch die Gleichungen:

$$2NH_2O_2 + 2NH_2O_2 = C_{14}H_8(N\left\{\begin{smallmatrix} HN \\ \ominus \end{smallmatrix}\right\})_2$$

oder durch Einleiten eines kräftigen Stromes in eine essigätherische Lösung des Diamids.

Pharm. 1888, 145; Zeitschr. Chem. 1888, 272; Bull. soc. chim. [2] 1888, 316; 302. — (1) Vgl. diesen Bericht S. 548. — (2) Böttger hatte früher (Jahresbericht zu 1885) angegeben.

ein harziger, schon beim Reiben explodirender Körper halten, der vielleicht *Tetraazoanthrachinonnitrit* war. Durch Behandeln von Dinitroanthrachinon mit einem Ueberschuß von englischer Schwefelsäure (etwa 1 Th. auf 18 bei 200° wird ein schöner violettrother *Farbstoff* in großer Menge gebildet (1).

C. Liebermann (2) hat ebenfalls die Einwirkung reducirender Mittel auf Dinitroanthrachinon studirt und im Allgemeinen zu ähnlichen Resultaten gelangt wie Berger und Petersen. Er behauptet jedoch, daß aus Diamidoanthrachinon durch Schmelzen mit Kali kein Alizarin entstehe. Böttger und Petersen (3) weisen gegenüber aber durch genaue Analysen, durch das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und durch Absorptionsspectrum nach, daß der von Ihnen erhaltene Körper wirklich Alizarin war, ohne jedoch Liebermann (4) zufrieden zu stellen.

Die Untersuchungen von C. Graebe und H. C. Oersted über Acridin sind schon im vorigen Jahresbericht S. 517 mitgetheilt (5).

A. Strecker (6) hält die Ansicht, daß die Azo- und Diazoverbindungen analoge Constitution :



(1) Vgl. diesen Bericht S. 545. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1870; Zeitschr. Chem. 1871, 447; Bull. soc. chim. [3] 15, 814.  
(3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 778; J. pr. Chem. [2] 4, 384.  
(4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 779; vgl. J. pr. Chem. [2] 4, 384.  
(5) Der im vorigen Jahresbericht angegebenen Literatur ist noch hinzuzufügen: Zeitschr. Chem. 1871, 309; Chem. Centr. 1871, 489; soc. chim. [2] 15, 161. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 784; soc. chim. [2] 15, 816.

ganz v  
n für  
die Bir

irin als  
saure  
.N(+).

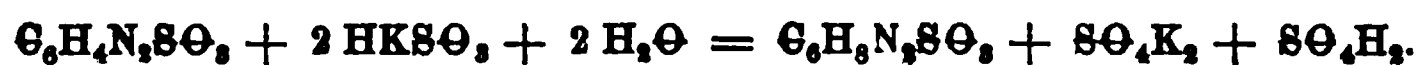
cker (r  
r Diazo  
ren. J  
er Au  
r Verd  
nne K  
nach  
t war.  
ng dies

- 2 HK8

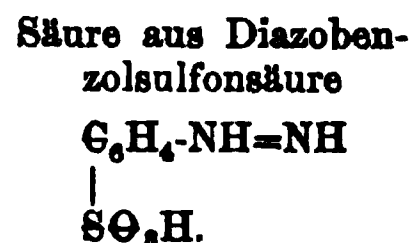
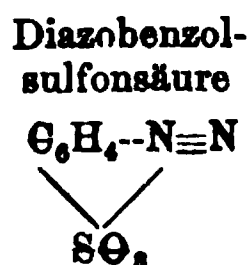
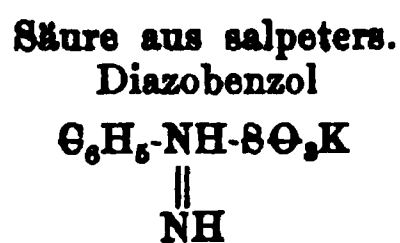
asser is  
nlöslich  
Beit  
niak, 1  
tt der  
ect an  
lbersat:  
urde e  
isalz e  
überscl  
ystallis  
, um.

ch. Ge  
hem. 18'

Nadeln oder Blättchen, die kein Krystallwasser enthalten. Sie lösen sich schwer in kaltem, reichlich in kochendem Wasser, wenig in Weingeist. Sie reagiren sauer und lösen sich in kohlens. Alkalien unter Entwicklung von Kohlensäure. Die Analyse führte zu der Formel  $C_6H_8N_2SO_3$  :



Beim Kochen mit Salpetersäure tritt der Schwefel nicht als Schwefelsäure aus. Beim Erhitzen mit Natronkalk wird nur die Hälfte des darin enthaltenen Stickstoffs als Anilin (oder Ammoniak) erhalten. Dem Baryt- und Bleisalz kommen die Formeln  $(C_6H_7N_2SO_3)_2Ba + 5 H_2O$  und  $(C_6H_7N_2SO_3)Pb + 2 H_2O$  zu. Die Lösung der Säure reducirt Silber- und Quecksilberlösungen. Die Salze sind den Salzen der Säure aus salpeters. Diazobenzol isomer, enthalten aber den Schwefel inniger gebunden. Strecker giebt diesen Verbindungen folgende Constitutionsformeln (1):



P. Weselsky (2) hat die Azoverbindungen des Resorcins studirt. Dieselben sind meistens sehr schöne Farbstoffe und stehen mit den von Baeyer aus Pyrogallussäure erhaltenen Farbstoffen in nahem Zusammenhang. Das *Diazoresorcin*  $C_{12}H_{10}N_2O_6$  entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcin. Es bildet braune körnige Krystalle mit grünem Metallglanz, welche wenig in Wasser, etwas leichter in Alkohol und Essigsäure löslich sind. Die Lösungen sind dunkelkirschroth. Alkalische Flüssigkeiten lösen Diazoresorcin sehr leicht mit prachtvollster blauvioletter

Azoverbin-  
dungen des  
Resorcins.

(1) Vgl. unten S. 721. — (2) Vorl. Mittheil. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 32; Bull. soc. chim. [2] 15, 103; ausführl. Mittheil. Ann. Chem. Pharm. 1882, 273; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 613; Zeitschr. Chem. 1871, 600; Bull. soc. chim. [2] 16, 186.

concentrirte Säure  
 Diazorescin in  
 ein braunr  
 concentrirter  
 der Körner  
 ist es fast  
 es mit car  
 er aber wie  
 alien zu carn  
 eine wunde  
 resorufin ode  
 irmt liefert  
 $3\text{HCl}$  als  
 grüne Nade  
 Wasser mit  
 und Alkohol  
 e Krystalle  
 blimirten Ind  
 , Chlorkalk,  
 einem Luft  
 ckverwandel  
 ivat zu einer  
 grünen glän  
 d Diazoresc  
 ren bis auf  
 verbindung  
 $\lambda_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$  -  
 goldähnliche  
 Farbe löslich  
 ch kalte Sa  
 per. Durch  
 indung purp  
 alkohol und  
 noberrothen  
 ung lässt s  
 Formeln die

sind noch zu ermitteln. Das *Acetyldiazaresorcin* war bisher nur in Form eines bernstein- oder honiggelben Harzes zu erhalten. Schon die Existenz desselben beweist aber, daß das Diazaresorcin noch Hydroxylgruppen enthält. — Durch weiteres Einwirken der salpetrigen Säure auf Diazaresorcin entstehen Derivate des *Tetraazoresorcins*  $C_{18}H_6N_4O_6$ . Das *salpeters. Salz*  $C_{18}H_6N_4O_6 + 3N\Theta_3$  bildet schön ausgebildete granatrothe Nadeln von großem Glanze und lebhaft metallischem Reflex. In Wasser und Aether, am leichtesten aber in Alkohol löslich; die Lösungen sind von reinsten indigoblauer Farbe. Das *salpeters. Tetraazoresorufin*  $C_{36}H_6N_8O_9 + 6N\Theta_3$ , auf dieselbe Weise wie die vorhergehende Verbindung aus Diazaresorufin dargestellt, enthält noch Krystallwasser und hat das Aussehen des übermangans. Kali's. Nach dem Trocknen ist das Salz ziegelroth und glanzlos. Zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser, besonders leicht mit Alkalien, wobei dunkelbraune Lösungen entstehen, die auf Säurezusatz humusartige Flocken fallen lassen. *Salpeters. Dihydrotetraazoresorufin*  $C_{18}H_8N_4O_8 \cdot H_2 + 3N\Theta_3$ . Erstes Product der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf salpeters. Tetraazoresorufin. Braunrothes Pulver, aus der kirschrothen alkoholischen Lösung in kleinen Nadeln krystallisirend. Geht mit verdünnten Oxydationsmitteln leicht wieder in die Verbindung zurück, aus der sie entstanden ist. Wird von Alkalien eben so zersetzt wie diese. *Salzs. Hydroamidotetraazoresorufin*  $C_{36}H_{18}N_{14}Cl_9O_9$ . Endproduct der Einwirkung von Zinn- und Salzsäure auf alle vorher beschriebenen Tetraazoverbindungen. Farblose lange Nadeln, werden beim Liegen an der Luft rosenroth und ebenso färbt sich ihre bräunliche wässerige Lösung. Eine ammoniakalische Lösung wird, wenn man Luft durch sie aspirirt, braun, während sich grüne Krystalle mit cantharidenartigem Reflex reichlich in ihr bilden. Dieselben bestehen aus Hydroimidotetraazoresorufin  $C_{36}H_{28}N_{14}O_9$  :





imidotetra-  
rufin

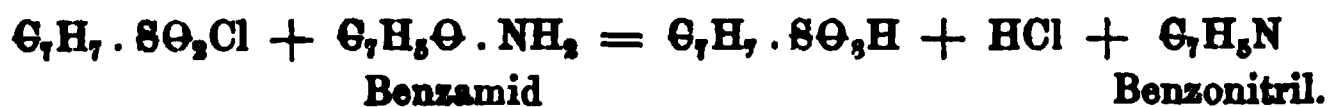
Hydroimidotetra-  
azoresorufin.

ig auf die ziemlich viel Raum einnehmenden  
eln, welche Weselsky für diese Verbindun-  
, müssen wir auf die Abhandlung verweisen.  
ätherischen Mutterlaugen, welche man bei der  
des Diazoresorcins erhält, läßt sich nach dem  
des Aethers *Mononitroresorcin* abscheiden.  
stallisirt in strohgelben, äußerst dünnen, haar-  
n knolligen Drusen verwachsenen Fäden und  
leihen von Salzen. Es soll später ausführlich  
werden.

Hüfner (1) hat die von Knop (2) zur Bestim-  
Ammoniakgehaltes angewandte Lösung von  
n. Natron auf verschiedene amidhaltige Körper  
ssen. Schon Knop und Wolf (3) hatten an-  
fs Harnsäure mit unterchloriger Säure behan-  
llen, sondern nur etwas mehr als  $\frac{1}{2}$  ihres  
alts fahren läßt, und Knop fand, daß aus  
durch seine Lauge bei gewöhnlicher Tempe-  
in Stickstoff entbunden würde. Hüfner hat  
tet, daß durch unterbromigs. Natron aus keiner  
en Amidosäuren Glycocoll, Lencin, Hippur-  
benzoessäure, Tyrosin, Taurin, Stickstoff ent-  
, während Oxamid ganz wie Harnstoff sämmt-  
stoff fahren läßt. Keine Entwicklung trat  
cetamid, Benzamid, Salicylamid, Asparagin,

Anilin, Coniin, Nicotin ein. Harnsäure entwickelte bei längerem Zusammenstehen mit der Lauge beinahe die Hälfte Kreatin  $\frac{2}{3}$ , Guanin  $\frac{1}{5}$  bis  $\frac{2}{5}$ , Caffein weniger als  $\frac{1}{4}$  seines Gesamtstickstoffgehaltes und auch Cyanamid viel weniger als die in ihm enthaltene Menge Stickstoff. Hüfner zieht hieraus die allgemeinen Schlüsse : 1) Das Amid sitzt fester, wenn es mit einem Kohlenwasserstoffe, als wenn es mit einem Carboxylmoleküle unmittelbar verbunden ist. 2) Die Verbindung zwischen Amid und Carboxyl ist dann am lockersten, wenn gleichzeitig zwei Amide mit demselben Carboxyl vereinigt sind (bezieht sich zunächst nur auf den Harnstoff selbst). — Die Gegenwart von Cyan in 1 Mol. erschwert die Oxydation gleichzeitig anwesender Amide. 3) Auch die gleichzeitige Anlagerung eines Kohlenwasserstoffs an dasselbe Carboxyl vermag die Oxydation des Amidwasserstoffs in gleichem Molekül zu verhindern. — Auch entwickelt Er, hierauf gestützt, neue Formeln für Harnsäure, Sarkin, Xanthin, Guanin, Theobromin und Caffein, indem Er diese Verbindungen von dem Typus Harnstoff ableitet.

Anna Wolkow (1) theilt mit, daßs beim Erhitzen von  $\beta$ -Toluolsulfosäurechlorid mit *Benzamid*, *Zimmtsäureamid* und *Acetamid* neben  $\beta$ -Toluolsulfosäure und Salzsäure die entsprechenden Nitrile gebildet werden, z. B. :



B. Credner (2) hat Salicylaldehyd mit Acetamid erhitzt; bei 188° findet plötzlich Einwirkung statt und man erhält einen braunen harzartigen Körper (Credner wandte 1 Mol. Aldehyd auf  $\frac{1}{2}$  Mol., auf 1 Mol. und auf 2 Mol. Acetamid an). Der harzartige Körper ist in heißem Alkohol nur wenig löslich, das Gelöste scheidet sich beim Erkalten

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 421. — (2) Zeitschr. Chem. 1870, 80; Bull. soc. chim. [2] 18, 458.

nariengelber Niederschlag aus, der in Alkohol jetzt unlöslich ist. — Aehnliche Resultate wurden mit Jod erhalten.

Menschutkin und M. Jermolajew (1) haben Chloracetamid untersucht. Zur Darstellung des Chloracetamids vermischt man vorsichtig 1 Vol. reinen Essigsäureäther (2) mit  $2\frac{1}{2}$  Vol. concentrirtem  $\text{NH}_3$ , ohne das Gemisch zu schütteln, indem man sonst ein braunes Product erhält. Nach 24 Stunden ist die Aetherschicht in eine feste Krystallmasse verwandelt, welche durch Umkrystallisiren aus der geringsten Menge kochenden Wassers gereinigt wird. Die reine Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO} \cdot \text{NH}_3$  krystallisiert in dicken Prismen, ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, namentlich in der Siedehitze, schmilzt bei  $116^\circ$  und erstarrt gegen  $116^\circ$ . Sie lässt sich sublimiren und destillirt in kleinen Mengen, wie es scheint, unzersetzt.

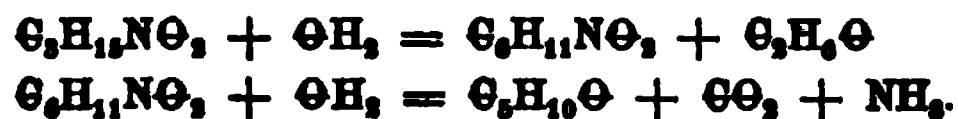
Alkalien und Barytwasser entwickeln beim Erhitzen leicht Ammoniak. Die Quecksilberverbindung  $\text{ClO} \cdot \text{HN} \cdot \text{Hg}$  entsteht beim Einschütten von gefälltem Quecksilberoxyd in eine wässrige Lösung des Chloracetamids. Lange dünne Nadeln, die in siedendem Wasser leicht, in kaltem gar nicht löslich sind. Zersetzt sich bei Erhitzen unter heftiger Reaction, indem Chloracetamid übersteigt und Quecksilber und Kohle zurückbleiben. Die Verbindung konnte wegen ihrer geringen Beständigkeit nicht erhalten werden. Das Jodacetamid entsteht beim Behandeln einer alkoholischen Lösung des Chloracetamids mit  $\text{JK}$ . Es krystallisirt in farblosen, undurchsichtigen Prismen, die beim Erhitzen schmelzen, gelb werden und sich unter Entwicklung von Joddämpfen zersetzen.

Zeitschr. Chem. 1871, 5. — (2) Chloressigsäureäther wird am besten durch Destillation einer mit  $\text{HCl}$  gesättigten Lösung von Chloressigsäure aus dem Wasserbade erhalten. Sowie der Rückstand in zwei Schichten getheilt, hebt man den Aether ab. Er siedet bei  $147^\circ$ , doch gingen die letzten Antheile bei  $150^\circ$  über.

A. Geuther (1) hat die beiden durch Einwirkung von concentrirtem Ammoniak auf Aethyldiacetsäureäther bei gewöhnlicher Temperatur entstehenden Amide untersucht. Das in Wasser *lösliche* Amid  $C_6H_{11}NO_2$  entsteht unter Zutritt von 1 Mol. Ammoniak und Austritt von 1 Mol. Alkohol, das in Wasser *unlösliche*  $C_8H_{15}NO_2$  unter Zutritt von 1 Mol. Ammoniak und Austritt von 1 Mol. Wasser. Das erstere kann also als Amid der Aethyldiacetsäure, das letztere als Amid der Diäthyldiacetsäure oder als Aethylamid der Aethyldiacetsäure angesehen werden. Die Beobachtung, daß das unlösliche Amid in schlecht geschlossenen Gefäßen sich unter Ammoniakentwicklung verflüssigt, führte auf den Gedanken, daß dasselbe durch Wasser oder leichter durch Säuren wieder in Ammoniak und Aethyldiacetsäureäther zerfalle. Der Versuch bestätigte diese Ansicht. 2 g des Amids wurden mit verdünnter Salzsäure in einem verschließbaren Cylinder einen Tag lang öfters durchgeschüttelt. Es wurden dann 1.5 g Aethyldiacetsäureäther und 0.7 g Salmiak erhalten, welche Zahlen der Gleichung :



entsprechen. Geuther zieht hieraus den Schluß, daß das unlösliche Amid nicht als das Aethylamid der Aethyldiacetsäure, sondern als das Amid der Diäthyldiacetsäure aufzufassen ist. — Durch längeres Erhitzen des unlöslichen Amids mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr, zuerst im Wasserbade, dann im Luftbade bis  $130^\circ$  zerfiel es in Alkohol, Aethylaceton, Kohlensäure, Ammoniak und das Amid der Aethyldiacetsäure, wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen :



(1) Jena'sche Zeitschr. f. Med. u. Nat. 3, 575; J. pr. Chem. [2] 3, 450; Zeitschr. Chem. 1871, 287; Chem. Centr. 1871, 569; Bull. soc. chim. [2] 13, 107; Chem. Soc. J. [2] 3, 816.

Aethyldiacet-  
säureamid  
und Diäthyl-  
diacetäure-  
amid.

eine solche Zersetzung des löslichen Amids in der statt hat, wurde durch directe Versuche bewiesen. 1 Einwirkung von concentrirtem wässerigem Ammoniak in der Wärme auf Aethyldiacetsäureäther entstand 1 Aethylaceton und Aethyldiacetsäureamid auch Diacetsäureäther :



Die Verbindung bildet sich auch, in freilich sehr geringer Menge, bei dem vorhergehenden Versuche, Einwirkung des Wassers, in der Wärme auf das unlösliche :



2. Sestini (1) beschreibt das Propionamid und Propionilid. Die erste Verbindung lässt sich nicht durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorpropionyl darstellen, sehr wohl aber durch die von wässerigem Ammoniak auf Aethylacetat. Das *Propionamid* bildet zerfließliche, in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht lösliche Krystalle, schmilzt bei 75 bis 76° und lässt sich theilweise sublimiren. Wird die ätherische Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt, so erhält man die Verbindung  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O} \cdot \text{NH}_2)_2\text{HCl}$ , mit Quecksilber in wässriger Lösung Krystalle von  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_2\text{HgH}_2\text{N}_2$ . *neutrale propions. Ammoniak* geht schon beim Stehen in concentrirter Lösung über Schwefelsäure, oder besser beim Erhitzen auf 130 bis 150° in das *sauere Salz*.

Das *Propionanilid* wurde durch Eintropfen von Chlorpropionyl in Anilin dargestellt. Es bildet perlmutterglänzende Blättchen, die bei 92° schmelzen und theilweise sublimiren können. Es löst sich leicht in Alkohol und

) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 414; Zeitschr. Chem. 1871, 34; Ann. chim. (2) 18, 228.

Aether, auch in Wasser, in heißem aber vielmehr als in kaltem ; durch starke Säuren wie durch Alkalien wird es zerlegt.

Für die Zersetzung des Harnstoffs durch salpetrige Säure liegen zwei Umsetzungsgleichungen vor; während nach den meisten Lehrbüchern die Reaction nach der Gleichung :

Harnstoff  
gegen salpe-  
trige Säure.



verläuft, ist schon vor Jahren von Wöhler und Liebig die Umsetzungsgleichung :



aufgestellt. A. Claus (1) hat nun gefunden, daß Gleichung (II) vor sich geht, wenn man zu einer Harnstofflösung in der Kälte salpetrige Säure setzt, so daß 1 Mol. der letzteren genau auf 2 Mol. Harnstoff kommt, und erwärmt. Trägt man aber in die heiße Harnstofflösung allmählig salpetrige Säure ein, so wird Gleichung (I) realisiert. Es rührt dies daher, daß, wie schon Wöhler und Liebig fanden, 2 Mol. Harnstoff und 1 Mol. salpetrige Säure sich in der Kälte zu Cyansäure und salpetrigs. Ammoniak umsetzen und daß beim Erwärmen das salpetrigs. Ammoniak in Stickstoff und Wasser, die Cyansäure mit Wasser in kohlens. Ammoniak und Kohlensäure zerfällt. Setzt man aber die salpetrige Säure allmählig zu, so wird durch diese das gebildete kohlens. Ammoniak in Stickgas, Kohlensäure und Wasser zersetzt. Auch beim Zusatz der äquivalenten Menge einer stärkeren Säure wird Gleichung (II) realisiert, indem sich dann das Ammoniaksalz dieser Säure bildet. Die Angabe von Ludwig und Kromeyer (2) über die Millon-Neubauer'sche Reaction, wonach dieselbe immer nur  $\frac{2}{3}$  des Stickstoffgehaltes aus Harnstoff und salpetriger Säure als freies Stickgas ent-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 140; Bull. soc. chim. [2] 15, 200.  
— (2) Jahresber. f. 1859, 613.

zeln und  $\frac{1}{2}$  Ammoniak liefern soll, ist hiernach zu be-  
reiten, wenigstens zu modificiren.

Nach A. Cannizzaro (1) entsteht bei der Einwir-  
kung von Chlorbenzyl auf cyans. Kali neben Dibenzyl-  
harnstoff auch *Monobenzylharnstoff*. Derselbe lässt sich  
(und zwar leicht) durch Erhitzen von Chlorbenzyl mit  
Harnstoff und Alkohol und Ausziehen mit Wasser (in wel-  
chem gleichzeitig gebildeter Dibenzylharnstoff unlöslich)  
abtrennen. Er bildet lange, weisse Krystallnadeln, die in  
Wasser, Alkohol, Aether ziemlich löslich sind und bei 147  
bis 147.5° schmelzen. Auf 200° erhitzt giebt er Ammoniak  
ab und es sublimiren Krystalle von Dibenzylharnstoff.

Nach G. Campisi und D. Amato (2) entsteht  
beim Erhitzen von salpeters. Harnstoff mit Benzylalkohol  
auf 100° *Dibenzylharnstoff* und Benzaldehyd, beim Er-  
hitzen auf 130 bis 140° aber *carbamins. Benzyl* nebst wenig  
krystallinischen, bei 151 bis 152.5° schmelzenden, nicht  
weiter untersuchten Substanz.

A. Arzruni (3) hat aus Amidobenzoëssäure einen Sulfocyan-  
harnstoff dargestellt. Schwefels. Amidobenzoëssäure wird in  
einer Schale auf dem Wasserbade mit einer zur Lösung  
hinreichenden Menge Wasser übergossen und die Flüssig-  
keit mit der äquivalenten Menge Sulfocyankalium (in Kry-  
stallen) versetzt. Es tritt alsbald vollkommene Lösung ein,  
aus der sich leicht lösliches Sulfocyanat der Amidobenzoë-  
säure bildet. Um eine krystallinische Ausscheidung zu er-  
halten (welche größtentheils aus Kaliumsulfat besteht), muss  
das Gemisch stark eingedampft werden. Man bringt dann auf dem  
Wasserbade zur Trockne, zieht mit Alkohol aus, dampft  
zur Trockne ein und krystallisirt den nunmehr in den  
Harnstoff umgewandelten Rückstand einigemal aus.

1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 413 (Corresp.); Gazz. chim. ital.  
1871, 41; Bull. soc. chim. [2] 1871, 133. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber.  
1871, 413; Gazz. chim. ital. 1871, 89; Bull. soc. chim. [2] 1871, 134. —  
3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 406; Zeitschr. Chem. 1871, 597.

siedendem Wasser um. Dieser Körper, welchem der Name Substituirte  
Sulfoharn-  
stoffe.

*Monoxybenzoylsulfoharnstoff*  $C_8H_8N_2O_2S = C_7H_5O_2 \begin{matrix} \text{CS} \\ | \\ \text{N}_2 \\ | \\ \text{H}_3 \end{matrix}$  zu-

kommen würde, ist in kaltem Wasser oder Alkohol fast unlöslich, in den siedenden Lösungsmitteln aber leicht löslich. In der heißen wässrigen Lösung entstehen durch Baryum- und Calciumchlorid, durch Silber- und Bleinitrat weißse Niederschläge. Eisenchlorid bewirkt einen schönen braunrothen Niederschlag. Durch Silbernitrat und Bleinitrat in Gegenwart von Alkalien, oder durch Silberoxyd und Quecksilberoxyd wird der Sulfoharnstoff entschwefelt, indem wahrscheinlich der sauerstoffhaltige Harnstoff der Oxybenzoësäure entsteht.

E. Girard (1) hat zur Untersuchung von Derivaten des Pseudotoluidins den Schwefelharnstoff desselben Sulfoharn-  
stoff des Pseu-  
dotoluidins.  $CS(NH.C_7H_7)_2$  dargestellt, indem Er Pseudotoluidin mit Schwefelkohlenstoff in weingeistiger Lösung so lange auf dem Wasserbade erwärmte, bis die Entwicklung von Schwefelwasserstoff aufhörte. Schon während der Reaction, hauptsächlich aber nach dem Erkalten, scheidet sich das *Sulfocarbopseudotoluidin* aus; nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol stellt es weißse wollige Nadeln dar, die äußerst leicht löslich sind in Alkohol und Aether und bei 165° (uncorr.) schmelzen.

J. E. Reynolds (2) hat durch Einwirkung von Sulfoharnstoff auf nahezu wasserfreien Aldehyd beim Erhitzen in einer hermetisch geschlossenen Flasche eine Verbindung von der Zusammensetzung  $CS \begin{matrix} \text{N}.C_2H_4 \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$  erhalten. Dieselbe Sulfoharn-  
stoff gegen  
Aldehyd. ist wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol. In kaltem Wasser ist sie unlöslich, beim Kochen mit Wasser zersetzt sie sich in Aldehyd, Schwefel-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 985 (Corresp.). — (2) Chem. News 24, 87; Zeitschr. Chem. 1871, 325; Bull. soc. chim. [2] 18, 265.



harnstoff und etwas Sulfocyanammonium. Verdünnte Säuren und Alkalien wirken in derselben Weise. Die aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Platin- und Goldverbindungen sind nicht näher beschrieben. Durch Einwirkung von Aldehyd auf gewöhnlichen Harnstoff entstand die schon von Schiff (1) erhaltene Verbindung  $\text{C}\Theta_{\text{NH}_2}^{\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4}$ .

Versuche, die beiden anderen Wasserstoffatome im Harnstoff zu ersetzen, ergaben kein Resultat.

Sulfoharn-  
stoffe gegen  
salpetrige  
Säure.

Nach A. Claus (2) zersetzt sich *Diphenylsulfoharnstoff* durch mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol in Phenylsenföl und Triphenylguanidin, unter Abscheidung von genau der Hälfte des Schwefelgehaltes des in die Reaction eingeführten Harnstoffs. Das entwickelte Gas besteht der Hauptsache nach aus Stickoxyd. Die Reaction läßt sich durch die Gleichung :



ausdrücken. Die Einwirkung der salpetrigen Säure ist also analog der des Chlorschwefels. Durch Einwirkung des mit salpetriger Säure gesättigten Alkohols auf *Sulfoharnstoff* entsteht unter Stickoxydentwicklung eine fadig gallertartige Masse, die sich bald in ein weißes Pulver verwandelt. Dann entwickelt sich Stickgas, es verschwindet das weiße Pulver und es entsteht gelbe pulverförmige Ausscheidung, die wie Pseudoschwefelcyan aussieht, aber ein Gemenge verschiedener Körper zu sein scheint. Die Einwirkung auf Schwefelcyanammonium ist eine analoge. Mit salpetriger Säure gesättigter Alkohol hatte auf gewöhnlichen Harnstoff keine Wirkung.

Biuret.

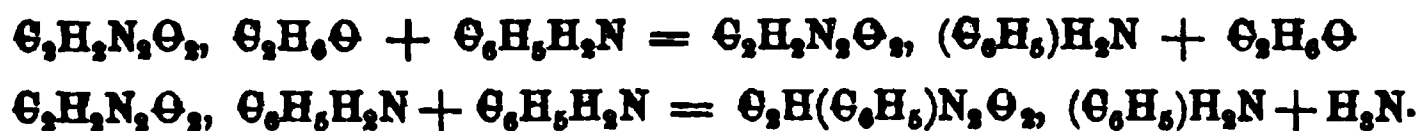
Nach A. W. Hofmann (3) stellt man Biuret zweckmäßig so dar, daß man Harnstoff im Oelbad einige Zeit

(1) Ann. Chem. Pharm. 151, 206. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 143; Bull. soc. chim. [2] 15, 201. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 262; Berl. Acad. Ber. 1871, 139; Zeitschr. Chem. 1871, 461; Bull. soc. chim. [2] 15, 197.

auf 150 bis 160° erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich in Folge von Cyanursäurebildung nicht mehr vollständig löst und die Masse dann mit Wasser auskocht. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heißem Wasser, zuletzt aus verdünntem Ammoniak, wird das ausgeschiedene Biuret vollständig rein erhalten (1). 100 Th. desselben brauchen bei 0° 8025 Th., bei 15° 6493 Th., bei 106° (Siedepunkt der gesättigten Lösung) 222 Th. Wasser zur Lösung. Sobald es vollkommen rein, krystallisirt es in langen wohlausgebildeten Nadeln. Biuret entsteht auch durch Erhitzen von Allophansäure - Aethyläther in geschlossenen Röhren mit wässerigem Ammoniak auf 100° :



Beim Erkalten der Röhre krystallisirt alsbald das Biuret in zolllangen, schneeweissen, prächtigen Nadeln aus. Es schmilzt bei 190°. Dieses Biuret, das aus Harnstoff und das von Baeyer (2) aus Tribromacetylharnstoff erhaltene sind *identisch*, nicht isomer. Auf die Abweichungen in dem Schmelzpunkt ist nicht viel Gewicht zu legen, da der Schmelzpunkt mit der Zersetzungstemperatur fast zusammenfällt. Alle diese Biurete enthalten 1 Mol.  $H_2O$ , welches bei 110° entweicht. Durch *Einwirkung von Anilin auf den Allophansäureäthyläther* sowie durch *Einwirkung des Anilins auf Biuret* entsteht *α-diphenylirtes Biuret*. Das in erster Instanz gebildete monophenylirte Biuret nahm durch Eintausch von Anilin gegen Ammoniak noch ein Phenyl auf :

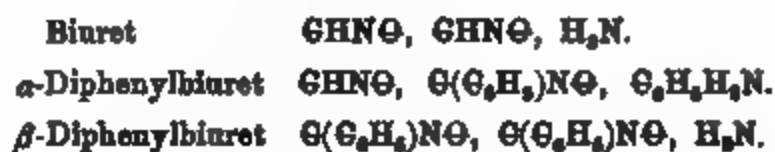


Die durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhaltene Substanz schmilzt bei 210°. Sie ist mit dem aus Phenylcyanat

(2) Vgl. Wiedemann, Jahresber. f. 1847 u. 1848, 856. —

(2) Jahresber. f. 1864, 636.

entstehenden  $\beta$ -Diphenylbiuret isomer, nicht identisch. Theoretisch sind zwei Isomere möglich :



Die verschiedene Structur dieser Verbindungen durch Einwirkung von Ammoniak festzustellen ist deshalb nicht möglich, weil bei der hohen Temperatur, bei welcher überhaupt Zersetzung stattfindet, Kohlensäure, Ammoniak und Anilin entstehen. Längere Zeit mit einem Ueberschuss von Anilin erhitzt, entstand aus beiden unter Ammoniakentwicklung Diphenylharnstoff. Durch Ueberleiten von trockener Salzsäure über die Diphenylbiurete bildete sich bei dem  $\alpha$ -Diphenylbiuret Phenylcyanat und Anilin, bei dem  $\beta$ -Diphenylbiuret Phenylcyanat und Ammoniak, wodurch die angenommene Structur bestätigt wird. Durch Einwirkung des *Aethylamins* auf den *Allophansäureäthyläther* bei  $160^\circ$  bildete sich Urethan, Kohlensäure und Ammoniak, offenbar entstanden nicht durch Einwirkung des Aethylamins, sondern des Wassers, welches 1 Mol. Cyansäure in Kohlensäure und Ammoniak verwandelt hatte. Mit Wasser auf  $160^\circ$  erhitzt erleidet der Allophansäureäther in der That dieselbe Metamorphose. — Durch Kochen einer Mischung von 1 Th. Harnstoff und 2 Th. Amylalkohol am Rückflusktühler bildete sich unter Entwicklung von Ammoniak *Allophansäureamyläther*, der schon früher von Schlieper (1) bei Behandlung des Amylalkohols mit Cyansäure erhalten wurde. Diese Verbindung schmilzt bei  $162^\circ$  und zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen in Cyansäure und Amylalkohol. Sie ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in siedendem Wasser, löslich gleichfalls in Alkohol. Neben Allophansäureamyläther wurde bei der obigen Reaction noch das früher schon von Medlock (2)

(1) Ann. Chem. Pharm. 50, 28. — (2) Jahresber. f. 1849, 428.

durch Einwirken des Ammoniaks auf Amylchlorocarbonat dargestellte *Amylurethan*  $C_5H_{11}NO_2 = CHNO, C_5H_{11}O$  erhalten. Man kann annehmen, daß es das erste Product der Einwirkung des Amylalkohols auf Harnstoff ist und erst durch Einwirkung auf ein zweites Harnstoffmolekül in Allophanat übergeht, oder es kann sich zuerst Allophanat bilden, welches ein zweites Alkoholmolekül fixirend in Urethan übergeht. In der That wurde durch Erhitzen von 1 Mol. Amylallophanat und 1 Mol. Amylalkohol auf 160 bis 180° Amylurethan erhalten. Bei 36 Stunden langem Kochen von Aethylalkohol mit Harnstoff hatte sich nur Urethan, kein Allophanat gebildet.

Biuret.

H. Huppert und J. Dogiel (1) haben Biuret durch Schmelzen von Allophansäureäther in einer Ammoniakatmosphäre erhalten. Die Ausbeute ist eine geringe und das Product sehr unrein, die Reaction verläuft aber verhältnißmäßig schnell, so daß die Schmelze schon nach kurzer Zeit mit Kalilauge und schwefels. Kupfer die Biuretreaction giebt. Der Versuch läßt sich nach Huppert und Dogiel daher zur Demonstration benutzen.

Unter den Zersetzungsproducten der Pflanzenprotein-  
stoffe ist nach H. Ritthausen und U. Kreusler (2) außer Tyrosin und Leucin stets Asparagin und Glutaminsäure enthalten, so daß diese als allen pflanzlichen Eiweißstoffen gemeinsame Zersetzungsproducte zu betrachten sind. Die Mengen, welche bei verschiedenen Eiweißkörpern gebildet werden, sind sehr verschieden. Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht :

Asparagin  
und Glutaminsäure.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 475; Zeitschr. Chem. 1871, 544; Bull. soc. chim. [2] 18, 100. — (2) J. pr. Chem. [2] 3, 314; Bull. soc. chim. [2] 18, 171.



nach der Formel  $C_{16}H_{14}N_4O_9 = 4(C_4H_7NO_4) - 7H_2O$ , Zersetzungs-  
produkte des  
Asparagins.  
das zweite nach der Formel  $C_{32}H_{26}N_8O_{17} = 8C_4H_7NO_4 - 15H_2O$  zusammengesetzt. Beide Verbindungen gehen bei der Behandlung mit Ammoniak oder Barytwasser in *Asparaginsäure* über, welche sich als nicht circularpolarisirend erwies. Das *Kupfersalz* dieser Asparaginsäure ist schwer löslich und krystallisirt in hübschen Nadeln, welche 5 Moleküle Krystallwasser enthalten. Die Angaben von Des-saignes (1), daß dasselbe bei  $160^\circ$  getrocknet werden könne, sind nach Schaal unrichtig; drei Proben zersetzten sich zwischen  $130$  und  $140^\circ$  C., bei einer vierten begann die Zersetzung bei  $128^\circ$ . Weder das Zinksalz noch das Cadmiumsalz konnten in Krystallen erhalten werden. Das körnige *Silbersalz*  $C_4H_5Ag_2NO_4$  ist in Ammoniak und in Silberlösung löslich.

O. Jacobsen und A. Emmerling (2) haben vom Cyan aus synthetische Untersuchungen über die Harn-säuregruppe angestellt. Synthesen in  
der Harn-  
säuregruppe. Durch Einwirkung von Cyan auf trockenes Ammoniak, indem beide Gase in einen Ballon geleitet wurden, entstand ein durchsichtiger brauner Anflug, der sich später in glänzenden pechschwarzen Blättchen ablöste. Er hat die Zusammensetzung  $C_2H_5N_3 = C_4H_6N_6$  und wird von Jacobsen und Emmerling als *Hydrazulmin* bezeichnet. Beim Erhitzen dieser Substanz bildet sich unter heftigem Decrepitiren Paracyan. Durch Zusammenbringen mit Wasser löst sich ein Theil auf, eine dunkelbraune Lösung bildend, während ein anderer Theil ungelöst bleibt. An der Luft setzt das Filtrat beim Stehen braune Flocken ab, die mit der unlöslichen Verbindung identisch sind. Letztere ist *Hydrazulmoxin*  $C_4H_5N_5O$  und identisch mit der bekannten aus Cyanwasser, oder aus Cyan und wässrigem Ammoniak entstehenden *Azulmin-säure*. Die Lösungen des Hydrazulmoxins haben die

(1) Jahresber. f. 1850, 414. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 947.

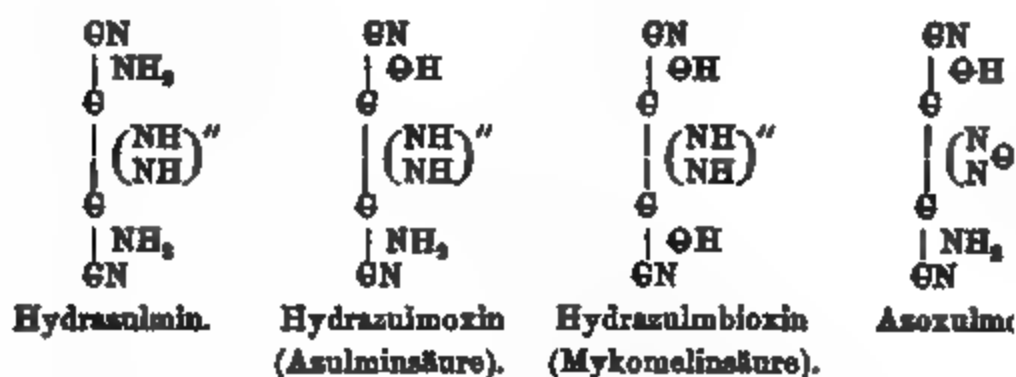
chaft zu fluoresciren, die in siedendem Wasser violett in Kali oder concentrirter Schwefelsäure schön grün. Bei der Einwirkung von Cyan auf wässrigen Ammoniak bildet sich bei verdünntem Ammoniak wesentlich, bei concentrirtem Azulminsäure. Durch längeres Erhitzen der letzteren Substanz mit größeren Mengen Wasser und etwas Ammoniak auf dem Wasserbade, Filtriren, Fortbehandeln des Rückstandes in gleicher Weise und Umkrystallisiren des aus den vereinigten Niederschlägen abgeschiedenen Niederschlages aus siedendem Wasser wurde eine Substanz von der Zusammensetzung  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (bei  $120^\circ$  getrocknet) erhalten, welche Eigenschaften mit der Harnsäure nahestehe-  
*mykomelinsäure* identisch war. Diese Verbindung hat das Vermögen, wie Mykomelinsäure mit licht-  
 Farbe zu fluoresciren (1). — Durch Oxydation von Azulmoxin mit übermangans. Kali oder Salpetersäure nach einem ziemlich umständlichen Reinigungs-  
*Azoxulmoxin*  $2 \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  als rothgelbes, unter Mikroskop in Form perlschnurartig aneinander gekrystallinischer Warzen erscheinendes Pulver, welches in Wasser völlig unlöslich ist. Es löst sich dagegen in concentrirter Schwefelsäure, welche Lösung mit bezeichneter Schönheit und höchst intensiv hellgrün färbt. Die Zusammensetzung einer gleichzeitig gebildeten Substanz konnte noch nicht ermittelt werden. G. S. S. und Emmerling leiten diese Verbindung von einem Paracyan :



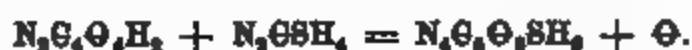
Vielleicht rührt die Fluorescenz, die man zuweilen im Harn findet, von Mykomelinsäure her.

## Amide.

durch Substitution ab und gelangen so zu folgendenstitutionsformeln :



M. Nenki (1) hat durch Einführung von Sulfo-  
stoffen in Harnsäurederivate und Entschwefelung ders  
Harnsäure synthetisch darzustellen versucht. Ein Ge  
von 2 bis 3 g Schwefelharnstoff und der äquival  
Menge Alloxan mit concentrirter alkoholischer Lösung  
schwefliger Säure im zugeschmolzenen Rohr im W  
bade erhitzt bildet als Hauptproduct Sulfopseudoharn  
Nach Verlauf von 5 Stunden wird das Rohr aufgesc  
zen, wobei schweflige Säure und Kohlensäure entw  
der feste Rückstand, der hauptsächlich aus der gena  
Verbindung und Schwefel besteht, mit concentrirtem  
moniak vom Uramil befreit, unter Vermeidung jede  
wärmung in Natronlauge gelöst, filtrirt, mit Salmiak g  
und aus kochender höchst concentrirter Salzsäure  
Bromwasserstoffsäure umkrystallisirt. Die so gerei  
Substanz besitzt die Zusammensetzung  $\text{N}_4\text{C}_4\text{O}_4\text{SH}_2$   
entsteht wahrscheinlich nach folgender Gleichung :



Sie bildet feine concentrisch gruppirte Nadeln, ist in W  
und Ammoniak unlöslich, schwer löslich in Salzsäure, l  
in Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure und wird  
Wasser aus diesen Lösungen gefällt. Sämmtliche  
suche, ihr Schwefel zu entziehen, haben nicht da

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 722; Bull. soc. chim. [2] 18



chte Resultat gehabt. Durch Erhitzen in fixen Alkalien bildet sich unabhängig eine neue Substanz, die *Nitrosodialurs* bezeichnet, deren Analyse aber Zusammensetzung des wasserhaltigen Salzes stimmt. Diese Verbindung, deren Hydrid *Dialursäure* aus *Harnsäure* beim Erhitzen mit Salpetersäure entspricht, kann als *pseudoharnsäure* erhalten werden. Der Röhreninhalt wird mit Natronlauge

Einleiten von Kohlensäure durch Erhitzen der stark verdünnten alkalischen Lösung. Nach Zusatz von Salzsäure die neuen mikroskopischen Tafeln, die

1. Durch Erwärmen mit Salzsäure in einem Körper unbekannter Natur, wenig Salpetersäure schön rosenscheinend beim Eindampfen verschwindet;

Ammoniak blau, durch anderes Anheften des Silbersalzes der *Sulfodialursäure*. Durch Erhitzen der Sulfodialursäure doppelten Gewicht concentrirter bildet sich eine Substanz, die die Eigenschaften

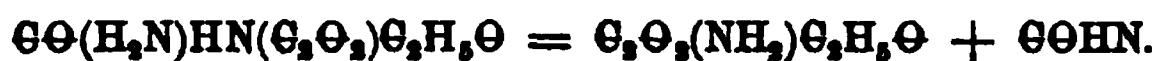
J. Henry (1) hat durch Einwirkung von Ethylchlorid  $C_2H_5(C_6H_5O).Cl$  auf *Harnsäure* dargestellt :



Einwirkung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt und ist sehr energisch und von starkem Dampf begleitet. Da sich die gebildete

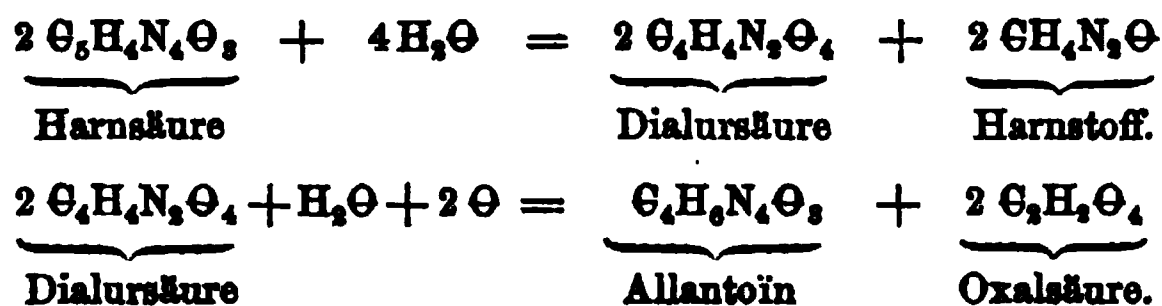
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 644; (2) Ann. chim. (2) 18, 270.

Harnstoff vereinigt, so muß die doppelte Menge des letz- Synthese der  
Oxalursäure.  
teren angewandt werden. Man zieht mit kaltem Wasser aus und krystallisirt das zurückbleibende *oxalurs. Aethyl* aus siedendem Wasser um. Es bildet so weiße, seidenartige, dünne Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten. Aus Alkohol scheidet es sich als weißes krystallinisches Pulver aus. Es ist geschmacklos, wenig in kaltem, viel mehr in warmem Wasser, weniger löslich in Alkohol und fast unlöslich in Aether. Säuren, Alkalien und Ammoniak lösen es leicht auf. Beim Erhitzen auf 160 bis 170° schmilzt die Substanz, indem sie sich unter Aufschäumen zersetzt; es entweicht Oxamethan oder dessen Zersetzungsproducte und es bleibt ein fester Rückstand von Cyanursäure :



Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich der Oxalursäureäther leicht, wobei wahrscheinlich Oxalursäure entsteht. Erhitzt man den Aether mit alkoholischem Ammoniak einige Zeit auf 100°, so erhält man Oxaluramid. Oxalursäure durch Erhitzen von Oxamethan mit Harnstoff zu erhalten, gelang nicht. Durch Einwirkung von Aethyloxyoxalylchlorür auf Cyanamid hofft Henry Parabansäure zu erhalten, wenn diese wirklich das der Oxalursäure entsprechende Nitril ist.

E. Mulder (1) hat eine Untersuchung über Allantoïn Allantoïn  
und Derivate. und einige Derivate desselben veröffentlicht. Der Vorgang bei der Bildung des Allantoïns durch Bleisuperoxyd scheint ihm nach den Gleichungen zu verlaufen :

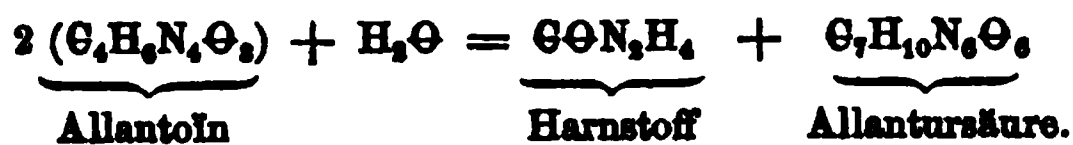


(1) Ann. Chem. Pharm. **159**, 349; Chem. Centr. 1871, 696; Bull. soc. chim. [2] **18**, 267.

Allantoïn  
und Derivate.

100 g Harnsäure sollten danach 46 g Allantoïn geben, was sich der erhaltenen Ausbeute von 30 bis 32 g einigermaßen nähert. Durch Uebergießen von fein geriebenen Allantoïn mit 13 g gewöhnlicher Salpetersäure und Stehenlassen über Kalk entstand *salpeters. Allantoïn*  $C_4H_6N_4O_8, N\Theta_3H$  als amorphe Substanz, welche durch Wasser und Alkohol zersetzt wird. Es hatten sich übrigens durch die Salpetersäure keine Zersetzungsproducte des Allantoïns gebildet. Auch mit Schwefelsäure vermag sich das Allantoïn zu verbinden. — Durch Erwärmen von Allantoïn mit Salpetersäure (spec. Gew. ungefähr 1.35) löst sich dasselbe leicht und es bleibt nach dem Eindampfen eine zähe Masse, welche beim Erkalten hart wird, durchscheinend und amorph ist. Durch Krystallisation aus wenig Wasser lassen sich daraus sternförmig gruppirte Nadeln erhalten, deren Zusammensetzung der Formel  $C_4H_5H_5\Theta_6 + H_2\Theta$  entsprach. Diese Verbindung, welche Mulder *Allansäure* nennt, hat saure Reaction, ist in Wasser wenig löslich, löslich dagegen bei gewöhnlicher Temperatur in ammoniakhaltigem Wasser, welche Auflösung beim Stehen ein *Ammoniaksalz*  $C_4H_5N_5\Theta_5, NH_3$  in wohlgebildeten Prismen absetzt. Dies Salz giebt mit *salpeters. Silber* einen amorphen Niederschlag, der sich in warmem Wasser löst und beim Erkalten ein krystallinisches *Silbersalz*  $C_4H_4AgN_5\Theta_5 + H_2\Theta$  absetzt. Ein *Bleisalz*  $C_4H_4PbN_5\Theta_5, PbH\Theta$  läßt sich durch Fällen mit Bleiessig erhalten. Die Allansäure zersetzt sich erst bei 210 bis 220°, ohne vorher zu schmelzen. Mit Indigolösung und Salzsäure bewirkt sie keine Entfärbung. Auf dem Platinblech erhitzt verkohlt sie, in einem Proberröhrchen erhitzt werden keine rothen Dämpfe wahrgenommen. Um sie in grösserer Menge zu bekommen behandelt man zweckmässig abgekühltes Allantoïn mit Salpetersäure, welche viel Untersalpetersäure enthält. Die Untersalpetersäure wird hierbei zersetzt. Läßt man dann die Lösung unter einem Trichter über einem Schälchen mit Wasser stehen, so scheidet sich eine Krystallkruste ab, aus welcher

sich durch Umkrystallisiren reine Allansäure erhalten läßt. Allantoïn  
und Derivate.  
 Aus 100 g Harnsäure bekommt man nach Umsetzung in Allantoïn etwa 15 g Allansäure. Diese Säure ist mit salpeters. Allantoïn isomer. — Aus der so erhaltenen Säure wurde noch ein *neutrales Bleisalz*  $C_4H_4PbN_5O_6 + H_2O$  und ein *basisches*  $2C_4H_4PbN_5O_5, 5PbHO$  dargestellt. Andere Salze lassen sich leicht erhalten, doch wurden dieselben nicht analysirt. Dafs die Allansäure eine Nitroverbindung  $C_4H_5(NO_2)N_4O_5$  (Nitroallantoïn) ist, ist deshalb unwahrscheinlich, weil dieselbe durch  $SH_2$  in ammoniakalischer Lösung nicht und durch  $JH$  schwerer reducirt wird als Allantoïn. Auch ist das Silbersalz nicht explosiv und verpufft nicht einmal beim Erhitzen. Die von Gibbs (1) erhaltene Stryphninsäure und die von Socoloff (2) dargestellte Urinilsäure scheinen von der Allansäure verschieden zu sein. — Aus den Mutterlaugen von Allansäure (ohne Untersalpetersäure erhalten) krystallisirt zuerst unter Gasentwicklung noch etwas der letzteren und *salpeters. Harnstoff*. Nachdem diese von der Mutterlauge getrennt, sich aus dieser wieder etwas ausgeschieden, nochmals abgegossen und dies so lange wiederholt war bis sich nichts mehr absetzte und keine Gasentwicklung mehr eintrat, wurde durch Füllen mit Bleiessig ein Salz erhalten, welches in seiner Zusammensetzung dem *allanturs. Blei* nahe kam. Es scheint Mulder wahrscheinlich, dafs die Allantursäure die Formel  $C_7H_{10}N_6O_6$  besitzt und nach folgender Gleichung aus Allantoïn entsteht :



In Bezug auf die Darstellung des Allantoïns nach Schlieper (3), durch Oxydation der Harnsäure vermittelt rothen Blutlaugensalzes, bemerkt Mulder, dafs der rothe

(1) Jahresber. f. 1869, 621. — (2) Jahresber. f. 1869, 619. —  
 (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 581.



von einer alkoholischen Lösung von Salpetrigsäureäther auf Benzamid, die  $\text{NH}_2$ -Gruppe nicht durch H, sondern durch  $\text{OC}_6\text{H}_5$  ersetzt :



Anna Wolkow (1) hat einige neue Amidsäuren beschrieben. *Benzoylparanitrotoluolsulfoamid* : Amidsäuren.



wird durch Erhitzen äquivalenter Mengen Chlorbenzoyl und  $\beta$ -Nitrotoluolsulfosäureamid auf 145 bis 150°, so lange als noch Salzsäure entweicht, erhalten. Die braune sehr langsam krystallinisch erstarrende Flüssigkeit wurde mit Aether behandelt und einigemal aus siedendem Weingeist umkrystallisirt. Das neue Amid bildet sternförmige, flache Prismen, schmilzt bei 130°, löst sich leicht in siedendem Weingeist, weniger in kaltem und sehr wenig in Aether oder kochendem Wasser. Es verbindet sich mit Basen zu Salzen und treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus. Mit Ausnahme des Silbersalzes krystallisiren die Salze gut. *Benzoylparanaphthalinsulfoamid*  $\text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{H}$  wird wie die vorige Verbindung erhalten. Es krystallisirt in vierseitigen Prismen, ist in Weingeist und in Aether löslich, in Wasser unlöslich und schmilzt bei 194 bis 195°. Mit Basen verbindet es sich ebenfalls zu Salzen.

H. Salkowski (2) hebt hervor, daß bis jetzt nur vereinzelte Beobachtungen vorliegen, daß Amidoderivate durch directe Einwirkung von Ammoniak erhalten sind. Dieselben beziehen sich alle auf solche Chlorderivate des Benzols, in denen das Chlor durch den Einfluß mehrerer

Amido-  
säuren.  
Amidoderi-  
vate durch  
Ammoniak.

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 422. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 873.

getretener Nitrogruppen oder  
 spelten Austausches fähig  
 hat nun eine Reihe Amidod  
 ung des Ammoniaks erhalten  
 ung durch mehrfache Nitrogru  
 istausches fähige Gruppe jed  
 $\Theta\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\Theta\text{C}_6\text{H}_4$  gebildet  
 jetzt ausgeführt an :

er  $\Theta\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2 \cdot \Theta\text{C}_6\text{H}_5$ ;

$\Theta\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2 \cdot \Theta\text{C}_6\text{H}_4$ ;

e  $\Theta\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2 \cdot \Theta\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \Theta\text{C}_6\text{H}_4$ ;

raoxybenzoesäureäther  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2 \cdot \Theta$

licylsäuremethylether  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2 \cdot \Theta$

ilicylsäureäthylether  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2 \cdot \Theta$

den ersten Fällen entsteht

ten *Chrysanissäure* resp. der

ten *Dinitroanthranilsäure*. E

ob man wässriges oder alko  
 genannten Körper einwirken

l) hat folgendes Verfahren zu

inin aus Harn angegeben : 1

$\frac{1}{4}$  eingedampft, von den au

en, mit Bleizucker gefällt, das

alösung oder Schwefelwasser

er mit Essigsäure oder mit So

rat mit concentrirter Sublimat

g, der Hauptmasse nach ein

nit Quecksilberchlorid, wird

uerstoff zerlegt, die Flüssigk

nd abgedampft. Durch ein-

siren des Rückstandes aus sta

. Ber. (2. Abth.) 88, 492; Ann

r. Chem. 1871, 480; Pharm. J. Tr

18, 352.

erhält man salzs. Kreatinin in weissen Krystallkrusten oder grossen harten glänzenden Prismen. Pferdeharn ist ebenfalls verwendbar.

H. Ritthausen und U. Kreusler (1) haben das aus Proteinstoffen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder als Nebenproduct bei der Darstellung von Glutamin- und Asparaginsäure erhaltene Leucin näher untersucht. Auf gewöhnliche Weise aus den Zersetzungsflüssigkeiten abgeschieden, ist es immer sehr unrein. Es wurde daher mit kochendem Weingeist von 0.89 bis 0.90 spec. Gew. ausgezogen, öfter aus diesem umkrystallisirt, dann in siedendem Wasser unter Zusatz von so viel kohlens. Baryt gelöst, als von diesem aufgenommen wurde und danach so lange aus Wasser umkrystallisirt, bis der Gehalt an Barytsalzen, die in den Flüssigkeiten verblieben, sich als unerheblich erwies. Dann durch Thierkohle entfärbt, bildete das Leucin dünne glänzende Blättchen. Doch auch so enthielt dasselbe noch etwas Schwefel, der nur durch Kochen mit Kali und Bleioxyd entfernt werden konnte. Da alle untersuchten pflanzlichen Eiweisskörper Leucin gaben, so ist anzunehmen, dass es aus allen diesen in Pflanzen vorkommenden Stoffen entsteht. Doch scheint hinsichtlich der gebildeten Quantität ein Unterschied zu bestehen, da Kleberproteinstoffe und Conglutin wesentlich geringere Mengen lieferten, als Legumin. Die Menge des gereinigten Leucins betrug bei verschiedenem Material 4 bis 12 Proc. — Das Leucin giebt beim Erhitzen mit Natronkalk nicht allen Stickstoff als Ammoniak ab, wenn es nicht vorher mit Rohrzucker gemengt ist. Ebenso verhielt sich eine von Kreusler dargestellte Kupferverbindung. Verschiedene Chemiker geben an, dass wässrige Leucinlösung durch Quecksilbernitrate nicht gefällt wird, während sie damit nach R. Hoffmann einen weissen flockigen Nieder-

Leucin.

(1) J. pr. Chem. [2] 3, 307; Bull. soc. chim. [2] 13, 171.

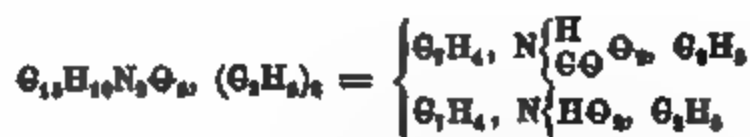


iebt. Nach Ritt  
llbarkeit nur dem  
m. Durch Kochen  
mit Kupferoxydhy  
indung 3 ( $C_6H_{11}N$   
len Schuppen erh  
ind. Das von K  
upfer dargestellte  
usen und  $Kr$   
 $NO_2$ ),  $4 CuO$ . G  
einer mit Kupfe  
upferverbindung

h W. Heintz (  
enn bei der Darst  
on Strecker (4  
Blausäure hinzu  
das Chlor durch  
chwefelwasserstoff  
nd Ammoniak etw  
ing des Alkohols  
it Schwefelsäure  
pferoxyd gekocht,  
erdunsten undeutli  
aschen mit Alkoh  
ammensetzung de  
 $NO_2$  (bei  $110^\circ$  ge  
t ganz leicht, in  
t selbst unter der  
. Beim Trocknen  
roo. Wasser und

3 Mol. Krystallwasser. Von dem Alaninkupfer ist sehr verschieden. Die *Diäthylidenlactamidsäure*  $C_8H_{11}NO$  durch  $SH_2$  aus dem Kupfersalz erhalten, krystallisirt aus der concentrirten wässerigen Lösung in sehr feinen mikroskopischen Nadeln, aus der alkoholischen Lösung in grösseren Nadeln. In Wasser ist sie zwar leicht, aber doch ungleich schwerer löslich, als die Diäthyllactamidsäure. In wässerigem Alkohol ist sie schwerer, in absolutem nicht löslich. — Neben dieser Säure bildeten sich noch andere Substanzen, wahrscheinlich Triäthylidenlactamidsäure.

P. Griess (1) hat die Aethyläther der Uramidobenzoësäure und Carboxamidobenzoësäure dargestellt. Man erhitzt Amidobenzoësäureäthyläther mit Harnstoff so lang bis eine Probe der Schmelze beim Behandeln mit kalt verdünnter Salzsäure grösstentheils ungelöst bleibt, digerirt dann mit verdünnter Sodaaflösung, wäscht mit Salzsäure und krystallisirt aus sehr verdünntem Weingeist. Die erhaltene weisse Krystallmasse, welche beide Aether enthält, behandelt man mehrmals mit kochendem Wasser, wodurch der Uramidobenzoësäureäther ausgezogen wird, während der Carboxamidobenzoësäureäther fast vollständig ungelöst bleibt. Der *Aether der Uramidobenzoësäure*  $C_8H_7N_2C_6H_5$  bildet aus Wasser krystallisirt weisse, zarte, glänzende, geruch- und geschmacklose Blättchen, welche bei  $176^\circ$  schmelzen und beim Verseifen mit Kalilauge Uramidobenzoësäure und Alkohol liefern. *Carboxamidobenzoësäureäther* :



krystallisirt aus Alkohol in feinen weissen Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind. Er schmilzt bei  $162^\circ$  und kann in kl

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 292.

Quantitäten umgesetzt der  
 a beschriebenen Verbindungen  
 stellen, vermischt man die  
 von cyana. Kali und sah  
 auf Transdiobenzoësäureäthe  
 e, jedoch fast augenblicklich  
 ne ausfällt. Der Carboxamid  
 ch trockene Destillation des  
 Destillats aus verdünntem A



se Verbindungen können au  
 dung, welche bei Einwirkung  
 sche Lösung von Amidoben  
 den. Diese Verbindung ent  
 hungen von Griess 3 Atom  
 selbe im wasserfreiem Zustan  
 itzt. Wahrscheinlich muß  
 den, so daß dann die Sub  
 reäther isomer wäre. Diese  
 melzen und sofortigem Erl  
 g über.

C. Engler (1) hat Brom  
 gestellt, daß Er Brombenz  
 rführte und letzteres mit Ph  
 e. Der *Brombenzoësäureäther*  
 ch längeres Hindurchleiten  
 lende alkoholische Lösung  
 fällen mit Wasser als farblos

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871,

259° siedende Flüssigkeit erhalten. Es ist merkwürdig, daß diese Verbindung flüssig ist, da der von V. Meyer dargestellte Brombenzoësäure-Methyläther fest ist. Zur Darstellung von *Benzamid* erhitzt man den Aether mit 1 Vol. alkoholischer und 2 Vol. wässriger Ammoniaklösung im zugeschmolzenen Rohr 24 Stunden lang auf 130 bis 140° und verdunstet den Alkohol bei möglichst niedriger Temperatur. Farblose perlmutterglänzende Blättchen, die in Alkohol leicht, in kaltem Wasser schwer löslich sind, bei 150° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Das *Brombenzonitril*  $C_6H_4Br.CN$  wurde durch trockene Destillation gleicher Gewichtstheile Brombenzamid und wasserfreier Phosphorsäure und noch zweimaliger Destillation des Uebergegangenen mit wasserfreier Phosphorsäure erhalten. Feste krystallinische Masse, schmilzt bei 38° und erstarrt bei 20°. Der Siedepunkt liegt bei circa 225°. Es löst sich leicht in Alkohol und in Aether und kann aus letzterer Lösung in Form von spiefsigen Krystallen erhalten werden. Eine Ersetzung des Broms durch  $CH_3$  nach der Fittig'schen Methode oder die Einführung von  $CN$  gelingt nicht.

H. Basset (1) hat die schon früher von Baup (2) erhaltenen Verbindungen Eulyte und Dyslyte untersucht. Trägt man Citraconsäure in kleinen Portionen in concentrirte Salpetersäure, so entsteht ein Oel, welches bald zur Krystallmasse erstarrt. Diese besteht aus Eulyte und Dyslyte und einer kleinen Quantität eines gelben Oeles. *Eulyte*  $C_8H_8N_4O_7$ , welcher nur schwer von den anderen Verbindungen getrennt werden kann, ist löslicher in Alkohol als Dyslyte. Er krystallisirt aus Chloroform in grossen Prismen und schmilzt bei 99.5° (corr.). Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure bildete sich viel Ammoniumchlorid neben anderen Verbindungen unbekannter Natur. *Dyslyte*  $C_8H_8N_4O_6$  krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln,

(1) Chem. News 34, 310. — (2) Jahresber. f. 1851, 407.

e bei 189° (corr.) schmelzt.  
gelbe Öl ist wahrscheinl.

. Dewar (1) hat die Eigenschaften  
auf Picolin untersucht.

Wasser und 25 g Picolin  
r bis beinahe zum Sieden  
den heftigen Reaction  
entfernt, nach einer halben  
bcm abgedampft und  
schied sich eine geringe  
n aus, die durch wiederholt  
t wurden. Die so erhaltenen

$\sqrt{\begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}}$  bildete dann

salin ähnliche Blättchen,  
herer Temperatur unter  
charakteristischen Geruch  
kten und durch Erhitzen  
en, die unzweifelhaft Picolin  
Untersuchung des Ammonium-  
h und steht zum Pyridinver-  
wie die Phtalsäure zum  
salz ist leicht löslich in  
ann leicht in feinen Nadeln  
n. Die Quecksilber-, Kupfer-  
sind sämtlich in Wasser  
lcaliumsalz krystallisiren in  
hen Nadeln. Das Silber-

und wird durch Licht nicht verändert. Gleichzeitig mit <sup>Picolin gegen übermangans. Kall.</sup> der Dicarbopyridensäure entsteht noch eine andere Säure von höherem Molekulargewicht, welche bei 220° noch fest bleibt. — Dewar ist der Ansicht, daß das Pyridin analog dem Benzol constituiert sei und nur statt der einen Gruppe CH ein dreiwertiges Stickstoffatom enthalte. Seine Ansichten in Bezug auf die Constitution verwandter Körper drückt folgende Zusammenstellung aus :

|          |             |                |              |           |
|----------|-------------|----------------|--------------|-----------|
| $C_6H_6$ | $C_{10}H_8$ | $C_{14}H_{10}$ | $C_5H_5$     | $C_8H_7N$ |
| $C_6H_6$ | $C_{10}H_8$ | $C_{14}H_{10}$ | $N \cdot CH$ | $C_8H_7$  |
| $C_6H_6$ | $C_{10}H_8$ | $C_{14}H_{10}$ | $C_5H_5$     | $C_8H_7$  |
| Benzol   | Naphthalin  | Anthracen      | Pyridin      | Chinolin  |
|          | $C_4H_3$    | $C_8H_5$       |              |           |
|          | NH          | NH             |              |           |
|          | $C_4H_3$    | $C_8H_5$       |              |           |
|          | Pyrrol      | Indol.         |              |           |

C. R. A. Wright (1) hebt Dewar gegenüber hervor, daß sich Pyridin und analoge Verbindungen auch von einem noch unbekannten, von 4 Atomen Kohlenstoff ge-

bildeten Benzol  $\begin{array}{c} CH-CH \\ || \quad || \\ CH-CH \end{array}$  ableiten ließen. In Bezug auf

die zahlreichen und theilweis complicirten Formeln Wright's müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

E. Schär (2) hat eine sehr ausführliche Abhandlung über das Cyanin veröffentlicht und darin Seine theoretischen Ansichten über das merkwürdige Verhalten dieser Verbindung gegen Säuren und Lösungsmittel, sowie gegen Ozon, Chlor und metallische Superoxyde auseinandergesetzt.

Cyanin.

M. Ballo (3) hat die durch Schwefelsäure aus rohem Naphtalin ausziehbaren Substanzen untersucht. 30 kg rohes Naphtalin wurden portionenweise mit stark verdünnter

Leucollinöl.

(1) Chem. News **22**, 97. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **20**, 191. — (3) Dingl. pol. J. **202**, 377.

ure ausgekocht  
mit Ammoniak aus  
ag zerfloß zu einer  
fractionirte Desti  
Individuum erha  
attzufinden schien.  
ver Säure lösliche  
Das erstere mit A  
nfalls kein consta  
krystallisirbaren S  
spier nicht und er  
1. Diese ließe Ba  
enthalte. In der  
ung ein Platinsalz  
rmel  $(C_{10}H_9NHCl)_2$   
chien das Oel noch  
leucolinöl. Durch  
entsteht daraus ei  
nit dem aus Cin  
st. Es scheint Ba  
nfabrikanten eine  
Erlangung ihres  
eruch auch des r  
Ballo von noch  
es *Naphtalin* hat n  
nicht unangenehme

---

senstiehl (1) h  
elche zur Synthes

A. de Aguiar und Al. G. Bayer (1) haben gefunden, daß Indigotin in kochendem Anilin löslich ist, daraus beim Erkalten auskrystallisirt. Es zeigt dann seinen gewöhnlichen Habitus mit kupferrothem Reflex und lebhaftem Glanz. Auch Benzol und Chloroform, ja siedender Alkohol und Aether vermögen das Indigotin in geringer Menge zu lösen.

V. Wartha (2) bemerkt hierzu, daß Er in bis Sieden erhitztem venetianischem Terpentin und in siedendem Paraffin ein Lösungsmittel für Indigotin gefunden habe. Aus ersterem scheidet es sich beim Erkalten prächtvollen lasurblauen, kupferroth glänzenden Tafeln sanduhrförmiger Gestalt ab, welche dem krystallinischen Anilinblau ganz ähnlich sind. Von dem Lösungsmittel lassen sich die Krystalle nach dem Erkalten mit Aether oder Alkohol leicht trennen. In siedendem Paraffin löst sich Indigotin mit der prächtig rothen Farbe seines Dampfes und scheidet sich beim Erkalten in langen, ungleich die Prismen, manchmal, besonders beim Erkalten, in rosenförmig gruppirten Büscheln ab, welche unter dem Mikroskop vollständig die Form des sublimirten Indigo's zeigen. Die Lösung zeigt dasselbe Spectrum, wie der Dampf des Indigoblau's. Auch in Petroleum (carminroth), in Wallöl (carminroth) und in Stearinsäure (blau) ist das Indigotin löslich. Daß siedendes Chloroform ein ziemlich reichliches Lösungsmittel für Indigo ist, hat schon Stokvis schon längerer Zeit gezeigt.

---

A. W. Hofmann (3) hat durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Jodäthyl unter Druck Triäthyl-

(1) Ann. Chem. Pharm. 157, 866; Dingl. pol. J. 200, 7.

(2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 834; Zeitschr. Chem. 1871, 502; soc. chim. [2] 15, 519. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871,



erhalten. Wenn man ein  
 Glasrohr bringt,  
 dreifachen Quantität  
 bt und das dann zu  
 ge mehrere Stunden  
 ch etwas, aber nur  
 nan aber das Rohr  
 l mit Jodphosphonium  
 t und dann auf 180°  
 kalten zu einer präc  
 welche aus nahezu  
 ylphosphoniumjodid  
 rhitzen mit Jodpho  
 serstoff geliefert un  
 . Weise auf einand  
 eibe vollzieht sich  
 keit. Allylalkohol  
 vom Jodphosphonium  
 undäre Phosphine w  
 rch diese Angaben  
 ilen E. Drechsel  
 früher angestellte  
 en mit. Als Ausgan  
 d, welches Sie durch  
 serstoff in eine starl  
 nem Zinkäthyl erhalt  
 ch nach der Formel  
 leicht zerreibliche S  
 einen Stich in's Citr  
 oft stets nach Pho  
 ; auf Chloracetyl ei

gelbes, in Wasser und Aether unlösliches Pulver, das sich beim Erhitzen an der Luft entzündete und mit starker Phosphorflamme verbrannte. Es enthielt 17.89 Proc. P. 2 g des Zinkphosphids mit 10 g Jodäthyl und überschüssigem Aether im zugeschmolzenen Rohr auf ca. 150° erhitzt lieferten neben Zinkjodid Triäthylphosphonium-Zinkjodid  $2\left(\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right)_3\text{PJ} + \text{ZnJ}_2$ . — Durch Hinüberleiten eines Gemenges von Phosphorwasserstoff mit Jodmethyl-  
 dampf über Platinschwamm war keine Vereinigung beider Körper zu bewirken, wohl aber fand eine solche statt, wenn man Jodäthyl oder Jodmethyl mit dem Gase gesättigt, längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen liefs oder in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzte. Es bildete sich so kein Jodphosphonium, da sich die erhaltenen Krystalle leicht und ohne Gasentwicklung in Wasser lösten, woraus Drechsel und Finkelstein schlossen, daß sich nur Monomethyl(äthyl)phosphoniumjodid  $\text{CH}_3\text{H}_3\text{PJ}$  gebildet habe. Auch durch Erhitzen einer Mischung von 1 Vol. Jodmethyl mit 1 Vol. einer gesättigten ätherischen Lösung von Jodzink, welche bei  $-10^\circ$  mit Phosphorwasserstoff gesättigt war, sollen sich nach Ihnen Krystalle von Monomethylphosphoniumjodid bilden.

Primäre und  
 secundäre  
 Phosphor-  
 basen.

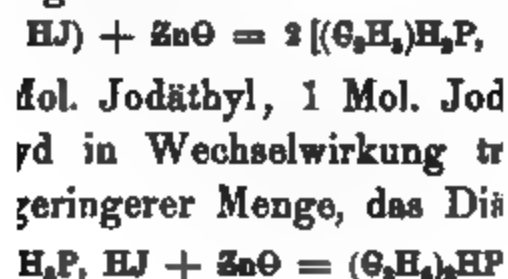
A. W. Hofmann (1) hat die letzteren Beobachtungen von Drechsel und Finkelstein (2) wiederholt und gefunden, daß sich so stets nur tertiäre Basen, aber keine primären und secundären bilden. Auch durch Einwirkung von Alkohol auf Jodäthyl in anderen als den vorher angewandten Verhältnissen konnten letztere nicht erhalten werden. Sehr leicht bildeten sich dieselben aber durch  
 Einwirkung von Jodphosphonium auf ein Alkoholjodid bei

Darstellung  
 der primären  
 und secundären  
 Phosphor-  
 basen.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 372; Zeitschr. Chem. 1871, 364; Berl. Acad. Ber. 1871, 205; Bull. soc. chim. [2] 15, 224. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 605; Berl. Acad. Ber. 1871, 340; Bull. soc. chim. [2] 16, 102.

des Metalloxyds, z. B. Zinkoxyd (des Handels). Ein Gemisch aus letzteren, 4 Gewichtstheile Jodäthyl wird bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur in einen Apparat mit Wasserstoff gefüllt und wieder ausgekocht und wieder in denselben gelassen. Es wird dann die Freiheit gesetzt, welche Flüssigkeit condensirt werden kann. Die condensirte Flüssigkeit ist das reine Äthyljod. Da ein Theil des Äthyljods mit dem Wasserstoff fortgeführt wird, so wird ein Gasstrom vor seinem Austritt durch einen Apparat mit concentrirter Jodwasserstoffsäure geleitet, welcher sich dadurch als Äthyljod erfüllt. Allen von reinem Äthyljod wird durch erneuten Wasserzusatz ein Äthyljodphosphin mehr entzogen. Wasserstoffströme — stark entweichen. Schon lange vor dem Austritt des Äthyljodphosphins, welches im Kühlapparate verdichtet wird, tritt eine getrocknete Flüssigkeit aus.

Das Product der Wechselwirkung von Äthyljodphosphonium und Zinkoxyd ist ein Äthyljodphosphin, welches mit dem Zinkoxyd in Wechselwirkung tritt und bildet:



Gleichzeitig entstehen, besonders wenn die Temperatur zu hoch gestiegen, permanente oder schwer coërcible Gase, vielleicht Aethan oder Grubengas, welche Druck in den Digestionsröhren veranlassen. Man bringt zweckmäfsig in eine Röhre von etwa 50 cbcm Capacität 40 bis 50 g der Mischung, und zwar zuerst das Jodphosphonium, dann das Zinkoxyd und schliesslich das Jodäthyl. *Monäthylphosphin*  $C_2H_5PH_2$ . Leicht bewegliche, in Wasser unlösliche, farblos durchsichtige Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen, leichter wie Wasser, bei  $25^0$  siedend, ohne alle Wirkung auf Pflanzenfarben. Der Geruch ist wahrhaft bewältigend und erinnert lebhaft an den der Formonitrile; der Dampf erregt auf der Zunge und bis in die Tiefe des Schlundes einen intensiv bitteren Geschmack. In Berührung mit Chlor, Brom und rauchender Salpetersäure entzündet es sich. Mit Schwefel sowohl als mit Schwefelkohlenstoff vereinigt es sich, aber die Verbindungen sind nicht krystallinische Substanzen, sondern Flüssigkeiten. Das *Chlorhydrat* liefert mit Platinchlorid ein prächtig in carmoisinrothen Nadeln anschiefsendes *Platinsalz*, welches, frisch dargestellt, an die krystallisirte Chromsäure erinnert. Das *Jodhydrat*,  $C_2H_5H_2P, JH$ , bildet sehr schöne weisse vierseitige Tafeln, welche sich in einem Wasserstoffstrome schon bei der Temperatur des siedenden Wassers sublimiren lassen. Wasser zersetzt das Jodhydrat vollständig unter Freiwerden der Base (1), in Alkohol ist es, aber ebenfalls unter theilweiser Zersetzung löslich, in Aether unlöslich. Nur in concentrirter Jodwasserstoffsäure ist es, obwohl nur spärlich, völlig unzersetzt löslich, Aether scheidet es daraus in sehr dünnen, wohlausgebildeten Tafeln wieder ab. *Diäthylphosphin*,  $(C_2H_5)_2HP$ . Farblos durchsichtige, vollkommen neutrale, auf Wasser schwimmende, darin un-

Monäthyl-  
phosphin.

Diäthyl-  
phosphin.

(1) Dies beweist, dass Drechsel und Finkelstein kein monäthylirtes Jodid unter Händen hatten, da Sie extra angeben, dass sich ihr Product ohne Gasentwicklung in Wasser auflöste.

liche Flüssigkeit, welche, wie die Monoverbindung, das Licht stark bricht. Siedepunkt  $85^{\circ}$ . Der Geruch ist penetrant und haftend; er hat mit dem des Aethylphosphins nichts gemein, erinnert aber an den des Triäthylphosphins. Die Base zieht den Sauerstoff so stark an, daß sie sich weilen beim Öffnen eines Gefäßes entzündet. Die Verbindungen mit Schwefel und mit Schwefelkohlenstoff sind Flüssigkeiten. Die Salze sind mit Ausnahme des Joddrats schwierig zu krystallisiren. Das Platindoppelsalz als Chlorhydrat bildet leicht veränderliche, schöne große Krystallen. Die Diäthylphosphinsalze werden nicht durch Wasser zersetzt, geben aber leicht mit Alkalien die freie Base.

Die entsprechenden Methylverbindungen (1) werden ähnlich wie die Aethylverbindungen dargestellt. Das Methylphosphin  $\text{CH}_3, \text{H}_2\text{P}$  ist ein farblos durchsichtiges Gas mit furchtbarem Geruch, welcher dem des Aethylphosphins ähnlich, aber wo möglich noch bewältigender ist. Sowohl durch Abkühlung als auch durch Druck läßt es sich zu einer farblosen, auf Wasser schwimmenden Flüssigkeit verdichten, welche unter einem Drucke von 0.7585 m, vom Platin aus, bei  $-14^{\circ}$  siedet. Es zeigten 60 bis 70 g bis zum letzten Tropfen den angegebenen Siedepunkt. Mit Anwendung des Compressionsapparates von Gustav Magnus begann es bei  $1\frac{3}{4}$  atm sich zu verflüssigen und war bei  $2\frac{1}{2}$  atm Druck völlig flüssig. Bei  $10^{\circ}$  begann und vollendete sich die Verflüssigung unter einem Druck beziehungsweise von  $2\frac{1}{2}$  und 4 atm; bei  $20^{\circ}$  unter einem Druck von 4 und  $4\frac{1}{2}$  atm. Das Volumgewicht wurde zu 35 gefunden, zu 24 berechnet. Das Methylphosphin ist in Wasser so gut wie unlöslich; nur bei lufthaltigem Wasser verschwindet etwas Gas in Folge von Oxydation. In

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 605; Berl. Acad. Ber. 1871, 240; II. soc. chim. [2] 18, 102.

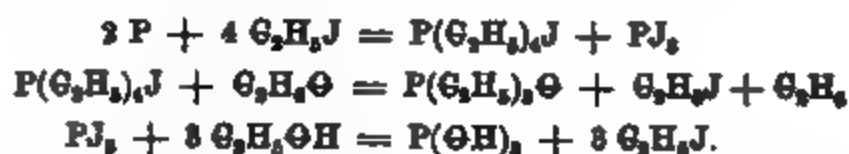
Alkohol ist es ziemlich löslich, besonders bei niedriger Temperatur; bei 0° absorbiert 1 Vol. Alkohol von 95 Proc. 20 Vol. des Gases. Aether bei gewöhnlicher Temperatur löst nur wenig desselben, bei 0° aber lösen sich 70 Vol. in 1 Vol. Aether. Es ist deshalb zweckmässig, statt der freien Base eine solche ätherische Lösung aufzubewahren. An der Luft entzündet sich das Methylphosphin schon bei gelinder Erwärmung. Durch siedendes Wasser lässt es sich jedoch ohne Veränderung leiten. In Berührung mit Chlor, Brom und Salpetersäure verbrennt es mit lebhafter Flamme. Das in Berührung mit Luft in Gestalt weisser Dämpfe sich bildende Monomethylphosphinoxid ist noch nicht näher untersucht. Die Methylphosphinsalze werden alle durch das Wasser zersetzt; sie bleichen Pflanzenfarben wie Chlor und zwar nur die Salze, nicht die freie Base. Das *Chlorhydrat*  $\text{CH}_3\text{H}_2\text{P}, \text{HCl}$  lässt sich nur durch Zusammenleiten von Salzsäuregas und Methylphosphingas in Krystallen erhalten. Es bildet schöne, wohlausgebildete, vierseitige Blättchen, oder (in gewissen später zu beschreibenden Reactionen mit organischen Chloriden ausgeschieden) prachtvolle, vierseitige Tafeln, welche oft 1 cm Durchmesser besitzen. Es ist so flüchtig, dass es selbst mit Aetherdämpfen sich verflüchtigt. Von concentrirter Salzsäure wird das Methylphosphin vollständig verschluckt; aus einer solchen Lösung fällt Platinchlorid ein schön krystallisirtes orangerotes Platinsalz. Das *Jodhydrat*  $\text{CH}_3\text{H}_2\text{P}, \text{HJ}$  ist am leichtesten von allen Salzen zu erhalten; es scheidet sich in massigen Krystallen durch Einleiten von Methylphosphin in concentrirteste Jodwasserstoffsäure oder in irisirenden Blättchen durch Fällen einer Lösung des Gases in verdünntere Jodwasserstoffsäure durch Aether aus. Concentrirte Schwefelsäure absorbiert ohne Schwärzung das Methylphosphingas, schweflige Säure bildet damit eine weisse, nicht krystallisirbare Masse, mit Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff tritt keine Verdichtung ein. Verbindungen mit Schwefel, Schwefelkohlenstoff u. s. w. sollen

beschrieben werden. — *Dimethylphosphin*  $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$ .  
 r wie Wasser, in welchem es unlöslich ist. Es siedet  
 $25^\circ$ , hat also denselben Siedepunkt wie das isomere  
 phosphin. Es absorbiert sehr begierig Sauerstoff unter  
 z weißer Nebel; mit der Luft in Berührung ge-  
 entzündet es sich augenblicklich und verbrennt mit  
 nder Phosphorflamme. Bei Bearbeitung dieses Kör-  
 folgen nicht selten heftige, nicht ungefährliche Ex-  
 en. Das Dimethylphosphin vereinigt sich leicht mit  
 . Das *Chlorhydrat* bildet mit Platinchlorid ein gut  
 isirendes Doppelsalz. Die Verbindungen mit Schwe-  
 Schwefelkohlenstoff, welche noch nicht genau unter-  
 ind, unterscheiden sich wesentlich von denen des  
 nylphosphina.

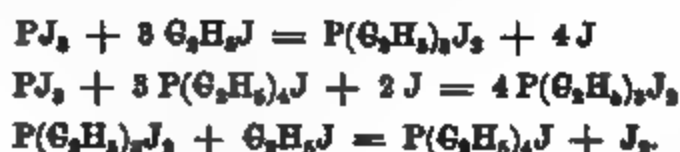
M. Crafts und R. Silva (1) haben eine Unter-  
 z über Bereitung und Eigenschaften des Triäthyl-  
 inoxyds mitgetheilt. Sie führen die Carius'sche  
 lungsmethode dieser Verbindung folgendermaßen aus.  
 Phosphor wird mit 13 Th. Jodäthyl in geschlossenen,  
 tal gehaltenen Röhren 24 Stunden lang auf  $175^\circ$  bis  
 hitzt, die beim Erkalten abgeschiedenen jodfarbigen  
 le durch Schmelzen in gelinder Wärme in eine  
 gebracht, der zurückgebliebene Phosphorkuchen  
 öfstenheils aus amorphem Phosphor besteht) pulve-  
 nd hinzugefügt, und das Ganze mit Alkohol von  
 c. gekocht, bis kein Jodäthyl mehr erhalten wird.  
 r concentrirten Lösung scheiden sich dann weißse  
 le aus, welche allem Anscheine nach Verbindungen  
 yds und des Hydrates  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$  mit den Phos-  
 ren und Jod sind. Destillirt man diese Krystalle  
 h. festen Aetzkali's, so erhält man gegen das Ende  
 eration Triäthylphosphinoxyd in nahezu reinem Zu-

Chem. Soc. J. [2] ●, 629; Zeitschr. Chem. 1871, 559;  
 ch. Ges. Ber. 1871, 864; Am. Chemist. [2] ●, 88; Bull. soc.  
 18, 48.

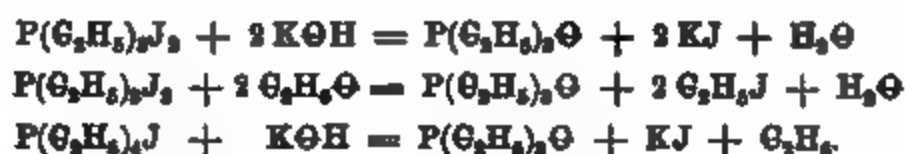
stande. In Bezug auf den Verlauf dieser Reaction stimmen Crafts und Silva nicht der von Carius ausgesprochenen Ansicht bei. Carius drückt den Vorgang durch die Gleichungen aus :



Da jedoch das erhaltene Product nahezu unlöslich in Wasser ist, während  $PJ_2$  und  $P(C_2H_5)_4J$  in Wasser löslich sind, und nicht allein die Hälfte, sondern nahezu ( $\frac{4}{5}$ ) die ganze Menge des Phosphors in Triäthylphosphinoxyd übergeführt wurde, so vermuthen Sie, daß die in der ersten Gleichung dargestellte Reaction noch weiter fortgeht :



Bei der Zersetzung durch Alkohol und durch Kali muls deshalb aus  $P(C_2H_5)_3J_2$  das meiste Triäthylphosphinoxyd entstehen, weil sich verhältnismässig wenig Gas entwickelt :



Siedepunkt des Triäthylphosphinoxyds 242·8 bis 243° (nicht corr.), Krystallisationspunkt 51·9°. Es ist sehr hygroskopisch und Spuren von Wasser erniedrigen den Siedepunkt und Erstarrungspunkt sehr. Mit Wasserdämpfen ist es nur wenig flüchtig. Der Sauerstoff ist sehr fest gebunden; er liefs sich weder wegnehmen noch durch S (vermittelt  $SH_2$ ) ersetzen. Auch gegen Chlor ist das Triäthylphosphinoxyd sehr beständig. Erst bei 180 bis 200° findet bemerkbare Einwirkung unter Salzsäurebildung statt, das entstehende Product zersetzt sich aber bei der Destillation. Mit Brom und etwas Wasser vier Stunden auf 190° erhitzt, bildete sich ein Product, das sich im Vacuum unzersetzt



<sup>phos-  
yd.</sup> destilliren liefs. Salzsäuregas wirkt ei-  
peratur auf das Oxyd ein. Es bildet  
deren salzsäurehaltigen Verbindung  
welche nahe die Zusammensetzung  $P$   
 $P(C_2H_5)Cl(OH)$  besafs. Sie bildet  
Schwefelsäureanhydrid ähnliche Nadel  
Schmelzen bei  $127.5^\circ$  erstarren. Durch  
mit Bromwasserstoffsäure in Röhren  
erhalten, welches unter 2 Zoll Que-  
constant bei  $205$  bis  $210^\circ$  siedete. E  
Proc. Br, während die Formel  $P(C_2$   
Proc. Br verlangt. Nach wiederholten  
es noch weniger Brom. Auch durch  
freien Oxyds mit Bromwasserstoffsäure  
kein Product von bestimmter Zusam-  
werden.

<sup>der  
vor-  
h.</sup> A. H. Meyer (1) hat das Betaïn dar-  
gestellt. Monochloressigsäure und T  
gleichen Molekülen wirken schon bei  
peratur aufeinander ein. Erhitzt man  
6 Stunden lang im zugeschmolzenen  
entsteht eine zerfliefliche, klebrige, z  
setzte Masse. Aus der wässerigen L  
durch Platinchlorid ein schön orangef  
Doppelsalz, welches aus seiner Lös  
Wasser in prachtvollen Krystallen vor-  
tus anschiefs. Es hat die Zusammen-



Durch Behandeln mit Schwefelwasser-  
zuerst auf dem Wasserbade, dann u  
entsteht das Chlorid als krystallinische  
Masse. Das Goldsalz bildet lange  
leicht lösliche Nadeln. Die *freie B*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 724; Bull

Sulfat durch Ausfällen mit Baryt, Entfernen des Ueberschusses des letzteren durch Kohlensäure und Verdunsten im luftleeren Raume als strahlig-krystallinische Masse erhalten. Die Lösung der Base zeigt keine Reaction auf Pflanzenfarben. Das Jodid  $C_2H_2(CH_3)_3PO_2.HJ$  ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in schönen Blättchen. Durch Einwirkung von Silberoxyd auf das Chlorid wird sich aller Analogie nach Salzsäure abspalten und trimethylirtes phosphorhaltiges Glycocoll oder das Betaïn der Phosphorreihe  $(C_2H_2)(CH_3)_3PO_2$  entstehen.

Betaïn der  
Phosphor-  
reihe.

M. Jørgensen (1) hat Seine Untersuchungen über die Superjodide der Alkaloïde fortgesetzt (2). Wir müssen uns darauf beschränken folgende Uebersicht zu geben. Die Superjodide bilden sich im Allgemeinen durch Zusammenbringen von den entsprechenden Jodwasserstoff-, Jodmethyl-, Jodäthylverbindungen der Alkaloïde mit 2 Atomen Jod in weingeistiger Lösung. Einige lassen sich auch durch Fällen der Alkaloïdsalze mit Jodkalium erhalten, doch geben viele (z. B. die Chinaalkaloïde) mit diesem Reagens nur schwarze theerähnliche Massen. Durch Schütteln der Lösungen mit Quecksilber werden aus vielen der Superjodide Doppelsalze erhalten. Durch längeres Kochen mit Wasser verlieren die meisten die zwei Atome Jod und es hinterbleibt die ursprüngliche Monojodverbindung. Es wurden dargestellt:

Alkaloïde.  
Superjodide.

Methylchinintrijodid  $C_{20}H_{24}N_2O_2, CH_3J_2$ . Schöne, schwarze, diamantglänzende Nadeln, in Wasser und Weingeist löslich. Schmelzpunkt 159 bis 160°.

Aethylchinintrijodid  $C_{20}H_{24}N_2O_2, C_2H_5J_2$ . Der vorigen Verbindung sehr ähnlich. Schmelzpunkt 150 bis 151°.

(1) J. pr. Chem. [2] 3, 145 u. 328; Chem. Centr. 1871, 364 u. 665; Bull. soc. chim. [2] 18, 169, — (2) Jahrbuch. f. 1870, 814.

## Superjodide.

Cinchonintriiodid  $C_{20}H_{24}N_2O, HJ_3, H_2O$ . Schöne braune tafelförmige Krystalle des rhombischen Systems. Bildet sich durch Oxydation einer alkoholischen Lösung von jodwasserstoffs. Chinin, oder durch Vermischen einer solchen mit einer alkoholischen Jodlösung. Schmelzp. 90 bis 92°.

Methylcinchonintriiodid  $C_{20}H_{24}N_2O, CH_3J_3$ . Braune diamantglänzende Blättchen. In heissem Weingeist ziemlich leicht löslich. Schmelzp. 161 bis 162°.

Aethylcinchonintriiodid  $C_{20}H_{24}N_2O, C_2H_5J_3$ . Dunkelbraune Prismen. Schmelzp. 141 bis 142°.

Methylchinidintriiodid  $C_{20}H_{24}N_2O_2, CH_3J_3$ . Unter Chinidin ist die von Pasteur sogenannte, mit Chinin isomere Base verstanden. Braune diamantglänzende, zuweilen ziemlich grosse Krystallblätter. Schmelzp. 164 bis 165°.

Methylcinchonidintriiodid konnte nicht rein erhalten werden; es bildete unansehnliche, braune, halbkugelförmige Krystallaggregate.

Strychnintriiodid (1)  $C_{21}H_{22}N_2O_2, HJ_3$ . Bildet Krystalle des rhombischen Systems.

Methylstrychnintriiodid  $C_{21}H_{22}N_2O_2, CH_3J_3$ . Rothbraune diamantglänzende Tafeln. Schwer löslich, selbst in kochendem Weingeist.

Aethylstrychnintriiodid  $C_{21}H_{22}N_2O_2, C_2H_5J_3$ .

Bromäthylenstrychnintriiodid  $C_{21}H_{22}N_2O_2, C_2H_4Br \cdot J_3$ . Glänzende braune Blätter, isomorph mit der Aethylverbindung.

Amylstrychnintriiodid  $C_{21}H_{22}N_2O_2, C_5H_{11}J_3$ .

Amylstrychninpentajodid  $C_{21}H_{22}N_2O_2, C_5H_{11}J_5$ . Fast schwarze, diamantglänzende Prismen. Weder aus Methyl-, Aethyl-, Bromäthylenstrychnin, noch aus Strychnin selbst liess sich ein Pentajodid erhalten.

Brucintriiodid  $C_{28}H_{26}N_2O_4, HJ_3$ . Diamant-, fast metallglänzende, braunviolette, Centimeter lange, prismatische Krystalle. Schmilzt über 260° unter Zersetzung.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 526.

Brucindijodid  $C_{23}H_{26}N_2O_4.HJ_2$ . Scheidet sich aus einer mit Jodkalium versetzten salzsauren Brucinlösung beim Stehen in langen rothgelben Nadeln ab. Ist wahrscheinlich als Doppelsalz von Jodid und Trijodid zu betrachten.

Methylbrucintrijodid  $C_{23}H_{26}N_2O_4.GH_3J_3$ . Braune diamantglänzende Tafeln. Schmelzp. 140 bis 142°.

Methylbrucinpentajodid  $C_{23}H_{26}N_2O_4.GH_3J_5$ . Dunkelbraune, diamantglänzende, rectanguläre Prismen.

Aethylbrucintrijodid  $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_2H_5J_3$ . Unentwickelte Krystalle, welche in Masse gesehen reducirt Kupfer ungemein ähnlich sind. Es scheint ein Doppelsalz von Jodid und Pentajodid zu sein.

Aethylbrucinpentajodid  $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_2H_5J_5$ . Dunkelgrüne, metallglänzende, gewöhnlich gerade abgeschnittene vierseitige Prismen. Schmilzt bei 106 bis 108° und verliert gleichzeitig Wasser.

Amylbrucintrijodid  $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_5H_{11}J_3$ . Wurde Chloramylbrucin (farblose, fett- bis perlglänzende Krystallschuppen) erhalten. Braune diamantglänzende Krystallblättchen.

Amylbrucinhexajodid  $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_5H_{11}J_6$ . Bläulichgrüne, gewöhnlich parallel zusammengewachsene Nadeln oder kurze flächenreiche Formen.

Allylbrucintrijodid  $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_3H_5J_3$ . Aus Jodamylbrucin erhalten. Braune diamantglänzende Blätter.

Allylbrucinpentajodid  $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_3H_5J_5.H_2O$ . Goldgrüne, metallisch glänzende, mehrere Centimeter lange Prismen.

Piperintrijodid  $C_{24}H_{28}N_2O_4.HJ_3$ . Durch Vermischung einer heißen Lösung von Piperin in salzsäurehaltigem Weingeist mit einer wässrigen Lösung von Jod (2 Atome) in Jodkalium erhalten. Schöne stahlblaue, metallglänzende sehr lange Nadeln.

(1) Aus einem von Menier in Paris bezogenen Igasurin konnten nur Brucinverbindungen erhalten werden.

Superjodide.

Atropintrijodid  $C_{17}H_{25}NO_3HJ_3$ .  
kalium zu einer salzs. Lösung von  
Stehen erhalten. Braune diamantgl.  
leicht ein Doppelsalz von Jodid und

Atropinpentajodid  $C_{17}H_{25}NO_3HJ_5$ .  
Jod in Jodkalium zu salzs. Atro  
bläulichgrüne, metallglänzende Nadeln

Berberintrijodid  $C_{20}H_{17}NO_4HJ_3$ .  
len von salzs. Berberin mit Jod  
dünne braune, diamantglänzende Nadeln

Theobromintetrajodid  $C_7H_8N_4O_2HJ_4$ .  
längerem Stehen einer jodkaliumhaltigen  
Theobromin. Große diamantglänzenden  
men und Pyramiden.

Teträthylphosphoniumtrijodid  $P(C_2H_5)_4J_3$ .  
mantglänzende, häufig mehr als 10  
cm breite Blätter. Schmelzp. 66 bis 68°

Teträthylarseniumtrijodid (1).  
glänzende Blätter. Die Quecksilber-  
nium-, Phosphonium- und Arsenium-  
isomorph.

Teträthylstiboniumtrijodid. Aus-  
sung von  $Sb(C_2H_5)_4J$  mit überschüssigem  
beim Stehen an der Luft schöne,  
lange Krystallgruppen.

Triäthylsulfinsuperjodid konnte  
halten werden.

Die Superjodide der synthetischen  
den durch einfache Doppelzersetzung  
sierter, sehr schöner Doppelsalze, worin  
Arsen und Antimon isomorph auftreten.  
Formel ist:  $3R(C_2H_5)_4R', 2BiR'$ , wobei  
 $Sb, R' = J, Br, Cl$ . Die Jodverbindungen

(1) Vgl. Cahours, Jahresber. f. 1860,

weilen und zumal in gröfseren Krystallen bräunlichroth, die Bromverbindungen gelb, selten bräunlichgelb, die Chlorverbindungen farblos. Alle bilden regelmässige sechseckige Tafeln oder kurze sechsseitige Prismen mit der basischen Endfläche. Andere Formen sind äufserst selten. Die Krystallblätter haben Diamantglanz und halten öfter mehrere Millimeter im Durchmesser. In Bezug auf die Einzelbeschreibung verweisen wir auf die Abhandlung.

Die Abhandlung von H. Schiff (1) über die Synthese des Coniins ist schon im vorigen Jahresbericht S. 817 besprochen.

Coniin,  
Synthese.

A. Barbaglia (2) hat ein Verfahren zur Darstellung des noch wenig bekannten Buxins (3) angegeben. Die Blätter und grünen Zweige des *Buxus sempervirens* werden mit Schwefelsäure ausgezogen, die saure Lösung mit kohlens. Natron oder Kalk im Ueberschufs gefällt und der wohl gewaschene und getrocknete Niederschlag mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nachdem man den Alkohol abdestillirt hat wird der Rückstand wieder mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und nach Boldassere Pavia das Parabuxin entfernt. Das Buxinsulfat wird dann bei 40 bis 50° durch überschüssiges kohlens. Natron zersetzt und der wohl gewaschene Niederschlag in Wasser suspendirt, während man Kohlensäure durchleitet, wodurch er gelöst wird. Durch Kochen der erhaltenen Lösung schlägt sich ein Harz nieder, während kohlens. Buxin in Lösung bleibt. Durch Ammoniak wird das Buxin vollkommen weifs daraus gefällt.

Buxin.

In 100 Th. eines zu Hancock, Vermont (Nordamerika), gewonnenen Opium fand William Procter (4) 15.75

Opium.

(1) Ann. Chem. Pharm. 157, 352; Ann. chim. phys. [4] 33, 373; Gazz. chim. ital. 1871, 46. — (2) Rendiconti del R. Istituto Lombardo 1871, 4, 229 durch Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 757; Gazz. chim. ital. 1871, 386. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 820. — (4) Arch. Pharm. [2] 143, 237.

Morphin, 2·00 Narcotin, 5·25 Meconsäure, 11·00 Caoutchouc, fette Substanzen und Harze, 22,00 unlösliche Substanz, 38·50 in Wasser lösliche Substanzen anderer Natur als Salze des Morphins und Narcotins, 5·00 Wasser.

Opiumbasen.

O. Hesse (1) beschreibt eine Methode, um die neuen Opiumalkaloide (2), welche nach der Abscheidung des Morphins durch das Verfahren von Robertson-Gregory noch in der Mutterlauge bleiben, gewinnen zu können. Die Lauge wird zunächst mit dem gleichen Volum kalten Wassers verdünnt, mit Ammoniak im Ueberschuß gefällt, die klare Lösung mit Aether extrahirt und dieser in der Weise weiter behandelt, wie dies Jahresber. f. 1870, S. 822 beschrieben. Die Alkaloide werden dadurch in zwei Theile zerlegt, nämlich in eine Partie die in Aetzlauge löslich und eine andere die darin unlöslich ist. Die alkalische Lösung giebt etwas *Lanthopin*, dagegen kein Codein und Meconidin, indem sich letzteres stets auf diese Weise zersetzt. *Codamin* konnte in geringer Quantität erhalten werden. *Laudanin* läßt sich leicht auf die Weise gewinnen, daß man die Lösung mit Ammoniak ausfällt, den harzigen Rückstand in möglichst wenig siedendem Alkohol löst und aus den anschließenden weißen Krystallen mit HJ (mit welcher Laudanin eine schwer lösliche Verbindung bildet) dies Alkaloid abscheidet. Dem Laudanin kommt nicht, wie früher (3) angegeben, die Formel  $C_{20}H_{25}NO_3$  zu, sondern  $C_{20}H_{25}NO_4$ . Es schmilzt bei  $166^{\circ}$ . Auch Codamin läßt sich durch sein Verhalten gegen HJ und AgJ völlig rein darstellen. Die Formel ist noch nicht sicher ermittelt, nach einer Analyse würde sie  $C_{20}H_{23}NO_4$  sein. Schmelzpunkt  $126^{\circ}$  (statt früher  $121^{\circ}$ ). — Aus dem oben erwähnten, in Aetzlauge unlöslichen Niederschlage wurde durch

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 693; N. Jahrb. Pharm. **33**, 150; Arch. Pharm. [2] **143**, 29; Bull. soc. chim. [2] **16**, 344; Ann. Chem. Pharm. Suppl. **3**, 261. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 822. — (3) Jahresber. f. 1870, 823.

## Alkaloide.

Auflösen in Essigsäure und Neutralisiren bei Ge-  
 von etwas Alkohol Papaverin und Narcotin au-  
 welche durch Oxalsäure getrennt wurden. Für das  
 tin ergab sich die von Matthiessen und Fos-  
 ermittelte Formel  $C_{22}H_{23}NO_7$ . Es schmilzt bei 1  
 statt  $170^{\circ}$  und bildet mit Platinchlorid das Do-  
 $(C_{22}H_{23}CO_7HCl)_2 + PtCl_4 + 2H_2O$ . Das Pa-  
 $C_{21}H_{21}NO_4$  löst sich, wenn es absolut rein ist u-  
 kleine Mengen Alkaloide angewandt werden, in rein  
 centrirter Schwefelsäure farblos, erwärmt sich al-  
 Säure mit dem Alkaloid, so tritt eine schwach bla-  
 bung ein. Die Lösung des Papaverins in conce-  
 Schwefelsäure giebt auf Zusatz von Wasser eine  
 nach kurzer Zeit erstarrende Fällung von Papaveri-  
 eine Reaction, die keinem anderen Alkaloid zu-  
 Lässt man nach den Angaben von E. L. Mayer (2)  
 zink auf unreines Papaverin einwirken, so werden  
 unreinigungen zerstört und es resultirt reines Pa-  
 chlorhydrat. Das von Mayer beschriebene neue  
 $C_{40}H_{42}N_2O_7$  existirt also nicht. Verdünnte Salpe-  
 führt das Papaverin leicht in *Nitropapaverin*  $C_{21}H_{20}(O_2)$   
 $+ H_2O$  über, das in farblosen, äußerst dünnen, b-  
 schmelzenden Prismen erhalten werden kann, die  
 Licht rasch gelb färben. Diese Substanz bildet mit  
 hübsch krystallisirende Salze, z. B.  $C_{21}H_{20}(NO_2)O_4$   
 $+ 2H_2O$ , sie ist isomer mit Nitrokryptopin, aber,  
 scheint, nicht damit identisch. Aus der essigs. L-  
 aus welcher Narcotin und Papaverin abgeschieden,  
 noch *Kryptopin*  $C_{21}H_{23}NO_6$ , *Protopin*  $C_{20}H_{19}NO_6$ , *La-*  
*sin*  $C_{21}H_{27}NO_4$  und *Hydrocotarnin*  $C_{12}H_{15}NO_8$  e-  
 Neben Cryptopin kommt wahrscheinlich noch ein  
 wahrscheinlich homologes Alkaloid das *Deuteropin*  $C_{20}H_{19}NO_6$   
 vor. Das *Kryptopin* schmilzt bei  $217^{\circ}$ , löst sich l-

(1) Jahresber. f. 1861, 589. — (2) Vgl. diesen Bericht S.



**Opiumbasen.** Chloroform, schwer in Alkohol, nicht in Aether, reagirt stark basisch, neutralisirt die Säuren und liefert damit Salze, die fast durchgehends anfänglich gelatiniren, späterhin jedoch in Krystallen anschliessen. *Protopin* gleicht sehr dem vorigen Alkaloid; seine Salze gelatiniren nicht, es schmilzt bei 202° und ist ebenfalls schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. *Laudanosin* löst sich schwer in kaltem, leicht in warmem Benzin und bildet farblose, bei 89° schmelzende Prismen. Auch in Alkohol und Aether ist es löslich. Reagirt basisch, neutralisirt die Säuren und bildet insbesondere mit HJ ein schwer lösliches Salz. *Hydrocotarnin* krystallisirt in grossen farblosen Prismen mit  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O Krystallwasser, schmilzt bei 50° und giebt dann das Krystallwasser ab. Bei 100° ist es unter theilweiser Zersetzung flüchtig, bei höherer Temperatur entwickeln sich der rohen Carbolsäure ähnlich riechende Dämpfe. Löst sich leicht in Aether und Alkohol. Zu concentrirter Schwefelsäure verhält es sich gerade wie das Narcotin. Reagirt basisch und bildet mit Säuren sehr leicht lösliche Salze. Diese Alkaloide lassen sich am besten durch die Färbungen, welche sie eisenoxydhaltiger Schwefelsäure ertheilen, von einander unterscheiden.

**Morphium-  
hydrocyanat.**

Nach J. M. Maisch (1) fällt eine Lösung von reinem Cyanammonium aus neutralen Morphiumpsalzlösungen (selbst bei  $\frac{1}{1500}$  Verdünnung) einen krystallinischen, in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag von Morphiumpydrocyanat.

**Essigs.  
Morphin.**

J. M. Maisch (2) bespricht die Thatsache, dass sich in den wässerigen Auflösungen der officinellen Alkaloidsalze, insbesondere des essigs. Morphins, leicht flockige Ausscheidungen bilden. Er beobachtete, dass in einer Auflösung des letzteren Salzes fast alle Essigsäure verschwun-

(1) Pharm. J. Trans. [3] 1, 1005. — (2) N. Rep. Pharm. 30, 226; Arch. Pharm. [2] 146, 118; Pharm. J. Trans. [3] 1, 664.

den war und das Morphin sich in Krystallen abgeschieden hatte.

Durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Morphin erhielt H. Huppert (1) eine in Wasser leicht lösliche krystallisirende Substanz, welche sich der S. 700 beschriebenen Verbindung anzuschließen scheint. Aehnliche Versuche mit Harnstoff lieferten weniger günstige Resultate. Es entstand keine Hydantoinsäure, sondern nur Glycolsäure und Chlorammonium.

Morphin  
gegen Chlor-  
essigsäure.

E. L. Mayer (2) hat die Einwirkung verschiedener Verbindungen auf Morphin studirt. In der Hoffnung, letzterem die Elemente des Wassers zu entziehen, wurde dasselbe zuerst mit einer bei circa 150° C. gesättigten Lösung von Chlorecalcium zusammengebracht, jedoch ohne Erfolg. Durch Einwirkung einer bei 200° siedenden Chlorzinklösung auf eine heiss gesättigte Lösung von salzs. Morphin bei 110° entstand *Apomorphin*, bei 170° ein braunes zähflüssiges basisches Product unbekannter Natur. Durch Einwirkung eines sehr raschen (aus Salpetersäure und arseniger Säure erhaltenen) Stromes salpetriger Säure auf in Wasser suspendirtes reines Morphin (30 : 1) wurde ein gelbes bis rothgelbes Krystallpulver (A) erhalten, welches die Zusammensetzung  $C_{17}H_{19}(NO)NO_2 + H_2O$  besitzt. Es giebt mit Eisenchlorid auch nach gehörigem Auswaschen eine schwarze Färbung und verliert bei 125° das eine Mol. Wasser. Durch allmähiges Lösen dieser Substanz in bedeutenden Mengen Alkohol und Abdestilliren desselben entstand eine Verbindung  $C_{17}H_{19}(NO)NO_2, 2H_2O$  (B), durch Kochen mit Wasser entwickelte sich ein geruchloses Gas und das Filtrat setzte einen feinen Niederschlag (C) ab. Der nach mehrfachem Auskochen gebliebene Rückstand (D) hatte, nachdem er durch Auflösen in grossen Mengen Al-

Morphin-  
derivate.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 879. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 121; Bull. soc. chim. [2] 15, 290.

Morphin-  
derivate.

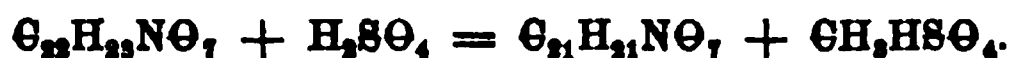
kohol und Abdestilliren gereinigt war, ein die zu der Formel  $C_{17}H_{19}NO_4$  oder Wird Körper A mit einem Gemisch Schwefelsäure und  $\frac{2}{3}$  Wasser kalt t wickeln sich stürmisch Dämpfe, die an den und es bildet sich eine in der ent unlösliche Substanz (E). Ganz ähnlich entweicht hierbei ein geruchloses Gas Körper (F) ist mit E identisch. Ein beiden Körpern keine Reaction. Co säure färbt sich gelb, mit einem Sti Analyse führte zu Zahlen, welche  $2(C_{17}H_{19}NO_3), 2H_2O, H_2SO_4$  oder  $2H_2SO_4$  führten. Durch Ammoniak w in feinster Zertheilung gefällt; sie gie schwarze Färbung, ist aber noch nicht Mayer hält es für unwahrscheinlich, erhaltene Körper A salpetrigs. Morphin Ihm verschiedene Gründe dagegen z identisch sei mit Schützenberger — Durch Einwirkung von Chlorkalk s Morphin in verdünnter überschüssig säure wurden grünliche Flocken erha Lösen in Alkohol, Ausfällen mit Wass und Abdestilliren des letztern (wodur in ein krystallinisch erstarrendes Oel v Analyse zu der Formel  $C_{17}H_{18}Cl_2NO_3$  Einwirkung von einer bei  $190^\circ$  gesätti auf chlorwasserstoffs. *Papaverin* bei 11 von der Zusammensetzung  $C_{40}H_{49}N_2O_7$ , später genauer beschrieben werden sol

Narcotin  
gegen Schwefel-  
säure.

Nach E. Armstrong (2) bildet

(1) Jahresber. f. 1865, 446. — (2) Chem. Chem. Pharm. 1869, 387; Zeitschr. Chem. 1871 [2] 15, 289.

von Narcotin mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure (gleiche Volume  $H_2O$  und  $H_2SO_4$ ) auf dem Wasserbade *Dimethyl-Nornarcotin*  $C_{21}H_{21}NO_7$  nach der Gleichung :



Die Methylschwefelsäure wird gleich weiter in Schwefelsäure und Methylalkohol zersetzt. Diese Reaction verläuft nahezu glatt, wenn man das Erhitzen unterbricht, sobald die Masse eben Fleischfarbe angenommen. Durch weiteres Erhitzen läßt sich noch ein zweites und wahrscheinlich ein drittes Methylatom aus dem Narcotin entfernen, doch das Product ist sehr unrein. — Codeïn in derselben Weise behandelt, liefert, wenn man so lange erhitzt, bis der durch kohlenst. Natrium in einer Probe entstehende Niederschlag nicht mehr merklich zunimmt, eine dem Codeïn isomere Base, welche durch kohlenst. Natron als schneeweißes amorphes Pulver gefällt wird. Das *salzs. Salz* krystallisirt in concentrisch gruppirten hexagonalen Pyramiden, die ihre beiden Moleküle Krystallwasser bei  $100^\circ$  verlieren, während salzs. Codeïn nur  $\frac{3}{4}$  seines Wassers bei  $108^\circ$  und  $\frac{1}{4}$  erst bei  $120^\circ$  verliert. Das *Platinsalz* der neuen Base ist ganz amorph und wird bei  $100^\circ$  wasserfrei, während das Codeïnsalz krystallinisch ist und bei  $100^\circ$  nicht wasserfrei wird. Bei weiterem Erhitzen mit Schwefelsäure verliert das Codeïn Wasser und wahrscheinlich Methyl, doch sind diese Producte von Armstrong nicht weiter untersucht.

Codeïn  
gegen Schwefelsäure.

A. Wright (1) hat die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure auf Codeïn untersucht. Codeïn wurde mit dem drei- bis sechsfachen seines Gewichtes Bromwasserstoffsäure (1.5 spec. Gew.) im Wasser-

Codeïn gegen  
Brom- und  
Jodwasserstoffsäure.

(1) Chem. News 22, 183, 302; 24, 255 u. 267; Lond. R. Soc. Proc. 19, 371, 504; 20, 8; Bull. soc. chim. [2] 15, 289; 16, 343; Zeitschr. Chem. 1871, 196; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 283, 627, 862; Pharm. J. Trans. [3] 1, 867, 886; 2, 84, 104, 485, 505, 524.



den Niederschlag der freien Base. Wird das rohe Bromtetracodein, welches beim Behandeln mit Aether zurückbleibt, anstatt mit Bromwasserstoffsäure mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so entsteht ein flockiges *salzs. Salz*  $C_{72}H_{88}ClN_4O_{12} + 4HCl$ , aus dessen Lösung kohlenst. Salz *Chlortetracodein* fällt, welches gleichfalls an der Luft rasch Sauerstoff absorbiert. Durch Einwirkung von wässriger Bromwasserstoffsäure auf Bromtetracodein bildet sich Brommethyl und eine Substanz von der Zusammensetzung  $C_{68}H_{75}BrN_4O_{12}$ , welche Wright als Bromtetramorphin bezeichnet, weil sie ihrer Zusammensetzung nach zum Morphin in derselben Beziehung steht, wie Bromtetracodein zu Codein. Dasselbe ist dem Bromtetracodein sehr ähnlich und giebt bei längerer Einwirkung von Salzsäure Chlortetracodein, bei kürzer dauernder Behandlung dagegen eine Verbindung  $C_{70}H_{79}ClN_4O_{12} + 4HCl$ . Durch 5 bis 6 Stunden lange Einwirkung von wässriger Bromwasserstoffsäure auf Bromcodein bildete sich Brommethyl, hydrobroms. Bromtetramorphin und *Deoxymorphin*  $C_{17}H_{19}NO_2$ , welche letztere Base in ihren Eigenschaften sich dem Deoxycodein ganz gleich verhält. Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure (1) bei Gegenwart von Phosphor auf Codein erhält man das eine oder das andere dreier Producte, welche sich von einer mehr Wasserstoff als das Morphin enthaltenden Base herleiten, unter gleichzeitiger Abscheidung des achtzehnten Theiles des Kohlenstoffs des Codeins in Form von Jodmethyl. Bei der Einwirkung von Wasser auf diese Producte und der weiteren Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die secundären Körper erhält man eine Reihe von Verbindungen, welche mit den drei ursprünglichen durch die eine oder die andere der allgemeinen Formeln

Codein gegen  
Brom- und  
Jodwasser-  
stoffsäure.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1870, 880.



Leichtlöslichkeit seiner Salze von den anderen Chinabasen unterscheidet. Die nach Ausscheidung des schwefelsauren Chinins in den Mutterlaugen noch enthaltenen Alkaloïde werden durch Lösen in Aether ausgezogen, nach dem Verdunsten der Rückstand mit Oxalsäure in möglichst wenig Wasser gelöst und das auskrystallisirende Salz durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Das *Platinsalz* bildet, durch Fällung erhalten, ein krystallinisches Pulver, aus seiner Lösung in Salzsäure abgeschieden, gut ausgebildete Krystalle. Es ist isomerisch mit dem Chininsalz, aber wasserfrei, während das Chininplatinchlorid 1 Mol. Krystallwasser enthält. Es ist in Wasser und kalter Salzsäure fast unlöslich, in heißer Salzsäure schwerlöslich und eignet sich am Besten zur Analyse. Das *oxals. Salz*  $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)C_2H_2O_4 + 9H_2O$  krystallisirt am leichtesten, wird aber durch den Einfluß von Luft, Licht und Wärme sehr leicht verändert. Das schwefels., weins., citronens., phosphors. und essigs. Salz sind außerordentlich leicht lösliche, halbkrySTALLINISCHE Massen. Das Alkaloïd selbst, durch Fällen einer Salzlösung mit Kali- oder Natronlauge erhalten, ist ein gelbliches, nicht erstarrendes Oel, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Chlorwasser und Ammoniak giebt es die grüne Chininreaction. Beim Erwärmen mit Salpetersäure nimmt selbst eine stark verdünnte Lösung eine tief gelbgrüne Farbe an.

M. Löhr (1) giebt eine Zusammenstellung von dem seither über die Pfeilgifte Bekannten.

E. Heintz (2) brachte etwas Strychninnitrat (es war nicht gewogen) in ein Stück Rindsbraten von der Größe einer Pflaume und bewahrte dies  $\frac{1}{2}$  Jahr im Zimmer unter öfterem Besprengen mit Wasser und später 1 Jahr im Keller auf. Es konnte dann nach den verflossenen  $1\frac{1}{2}$  Jahren in der Hälfte des Fleisches nach der Methode von

(1) Arch. Pharm. [2] 1849, 40. — (2) Arch. Pharm. [2] 1849, 126.



Otto noch mit Sicherheit Strychnin nach Eben so in der anderen Hälfte nach d

Blam.  
Strychnin.

Nach W. Weith (1) existirt ein Blausäure mit Strychnin, die in verschieden beschrieben, nicht. Die verschiedensten dessen Darstellung angewandt wurden fruchtlos.

Strychnin  
gegen salzsa.  
Aethylenoxyd.

R. Messel (2) hat salzsa. Aethylen und auf Chinin einwirken lassen und erhaltenen Resultate mitgetheilt. 10 g wurden mit 2.4 g salzsa. Aethylenoxyd einer verschlossenen Glasröhre auf 12 einen Tag lang erhitzt, dann der Inhalt Weingeist ausgespült, durch Erwärmen schale der Weingeist entfernt und der Rest Wasser ausgezogen. Hierbei blieb das Strychnin zurück, während das leicht *oxyäthylchlorid*  $C_{24}H_{26}N_2O_2.HCl + H_2$  tritren Lösung in weissen seidenglänzende krystallisirte. Platinchlorid fällt selbst Lösungen derselben ein krystallinisches, *Doppelsalz*. Chromsaures Kali und chromsäure färben die wässrige Lösung längerem Stehen verschwindet die Farbe. Kochen mit concentrirter Schwefelsäure bindung eine ähnliche Reaction wie Anwendung von verdünnter Salpetersäure. Zusatz von Wasser eine gelbe Flüssigkeit, chlortür in Roth übergeführt wird. Eine des Chlorids giebt mit Schwefelecyankidigem Stehen grosse durchsichtige Krystalle, lange durchsichtige Krystallnadeln. D

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 527; Zelt Bull. soc. chim. [2] 11, 844. — (2) Ann. Chem.

chlorid schmeckt anfänglich süß, hintennach bitter; bei starker Verdünnung ist nur der süße Geschmack zu bemerken. Es wirkt stark lähmend auf die motorischen Nerven. Durch Ausfällen des Chlors mit salpeters. Silber entstehen harte Krystallnadeln des *Strychninoxäthylnitrats*, durch Kochen mit schwefels. Silber weisse große Krystalle des *Sulfats*  $(C_{23}H_{27}N_2O_8)_2SO_4 + 2H_2O$ . Das *Strychninoxäthylhydrat*  $C_{23}H_{28}N_2O_4$  entsteht (jedoch so nicht in ganz reinem Zustande) durch Behandlung der wässerigen Lösung des Chlorids mit Silberoxyd in der Kälte, wird aber am Besten dargestellt durch Ausfällen des Sulfats durch eine kochend gesättigte Barytlösung, Ausfällen des überschüssigen Baryts durch wenige Blasen von Kohlensäure, Eindampfen, Ausziehen mit Weingeist und Fällung der Lösung durch Aether. Es schlägt sich zunächst eine geringe Menge eines braunen amorphen Körpers nieder, der sich an der Wand des Gefäßes fest ansetzt, so daß die fast völlig entfärbte Flüssigkeit klar abgegossen werden kann. Durch weiteren Zusatz von Aether scheidet sich besonders beim Schütteln die freie Base in blendend weissen, zu kleinen Büscheln vereinigten Krystallen ab. — Messel schlägt folgende Structurformel für das Strychninoxäthylchlorid (nach Analogie mit dem Cholin) vor :



P. Römer (1) hat auf Veranlassung von A. Strecker das Verhalten des Strychnins gegen Monochloressigsäure untersucht. 3 Th. feingepulvertes Strychnin wurden mit 1 Th. Monochloressigsäure 5 Stunden lang auf 180° erhitzt, die dicke zähe etwas gebräunte Masse nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit Ammoniak übersättigt, um unverändertes Strychnin auszufällen und die filtrirte Lösung

Strychnin  
gegen salz.  
Aethylen-  
oxyd.

Strychnin  
gegen Mono-  
chloroessig-  
säure.

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 435; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 821; Bull. soc. chim. [2] 18, 344.

Strychnin  
gegen Mono-  
chloramig-  
säure.

eingedampft. Die so erhaltenen Krystalle hatten nach zweimaligen 100° getrocknet) die Zusammensetzung



Das *Platindoppelsalz*  $(C_{22}H_{24}N_2O_4 \cdot 2PtCl_2 \cdot 2H_2O)$  in Wasser unlöslicher gelber Niederschlag und das oxals. Salz sind ziemlich schwer löslich, die Chlorverbindung leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Chroms. Kali verbindet die Base einen gelben krystallinischen Niederschlag. Verbindung der Base mit salpeters. Säure farblose Nadeln, Bromwasser scheidet gelbe Flocken ab, auch Gerbsäure wird aufgelöst. Die Verbindung hat einen Mindergehalt von 2H. In p. verhält sich der Körper wie Strychnin.

Aconitin.

Nach H. Duquesnel (1) kann krystallisirtes Aconitin darstellen. Von Aconitum Napellus wird mit Alkohol unter Zusatz von  $\frac{1}{100}$  Wein der Lösung bei einer 60° nicht über dem Alkohol abdestillirt und der Rückstand behandelt. Die wässrige Lösung, welche weins. Salz enthält, wird zur Entfernung zuerst mit Aether geschüttelt, das saure kohlens. Alkali abgeschieden mit Aether ausgezogen. Beim Verdampfen des ätherischen Alkaloids in farblosen rhombischen oder

(1) Compt. rend. 73, 207; Ann. Chem. 1871, 384; Pharm. J. Trans. chim. [2] 18, 342.

Es hat die Zusammensetzung  $C_{54}H_{40}NO_{20}$  (1). Bei Gegenwart oder bei Abwesenheit von Wasser ist die Base sowohl wie ihre Salze bei  $100^{\circ}$  beständig, in Berührung mit Luft und in ihrer eigenen Extractlösung verschwindet sie schon unter  $100^{\circ}$  nach kurzer Zeit theilweise oder ganz. Bei  $130^{\circ}$  zersetzt sie sich, ohne sich theilweis zu verflüchtigen. Sie scheint zu den Glycosiden zu gehören. Aus einer Salzlösung als amorphes, sehr leichtes weißes Pulver gefällt enthält sie Wasser, welches sie ohne Aenderung ihres Aussehens bei  $100^{\circ}$  verliert. Sie ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und besonders in Chloroform, unlöslich in Wasser, in Glycerin und leichtem und schwerem Petroleum. Die Polarisationsebene lenkt sie nach links ab. Die Salze der schwach alkalisch reagirenden Base krystallisiren meistens, besonders gut das salpeters. Salz. Phosphorsäure, Gerbsäure, Jod in Jodkalium und Kaliumquecksilberjodid sind sehr empfindliche Reagentien auf Aconitin, um es aber scharf zu erkennen muß man zu physiologischen Versuchen seine Zuflucht nehmen. Die kleinste Menge dieses Alkaloïds oder eines seiner Salze bewirkt auf der Zunge nach wenigen Minuten ein sehr charakteristisches Jucken und Prickeln, ähnlich wie das, welches die Pyrethrumwurzel bewirkt. Es ist eines der stärksten Gifte des Pflanzenreiches.

Aconitin.

C. v. Schroff jun. (2) hat in einer eigenen Schrift Untersuchungen über die wirksamen Bestandtheile der verschiedenen Aconitarten mitgetheilt, in Bezug auf welche wir jedoch, da sie einen kurzen Auszug nicht zulassen, auf das Original verweisen müssen.

M. Tothergill (3) giebt eine Zusammenstellung des

Digitalin.

(1) Im Original ist, wahrscheinlich als Druckfehler,  $O_2$  statt  $O_{20}$  angegeben, während die letztere Zahl aus den analytischen Daten hervorgeht. — (2) Beitrag zur Kenntniss des Aconits, Wien 1871; im Ausz. N. Rep. Pharm. 22, 641, 705. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 2, 328 u. 366.

venigen über D  
nischer Hinsicht

Nach F. Ro  
ler durch Einwi  
ntstehende Körp  
verschieden von  
nit letzterem.

$C_8H_8NO_2)_2Cu$  +  
talle; Sarkosin a  
ieselbe Kupferve  
iarkosin aus Caff  
Lösung desselben  
nit wenig Ammo  
Die Verhältnisse  
ildung des Glyc  
eferte aus 100  
irtes Kreatin, w  
ahren nur 20 Pr  
en Schultze  
ltrockner (5).

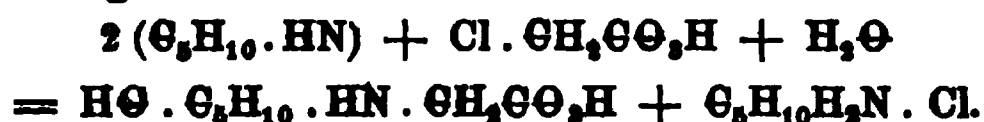
ormel :

Nach F. Bo  
annabin die Zus

Läfst man ein  
ässerigem Piper

(1) Ann. Chem.  
ulk. soc. chim. {2} M  
ber. f. 1867, 516.  
ormel des Calciumaa  
t (nach brieflicher  
 $C_8H_8(NO)NO_2)_2Cu$  +

säure einige Tage lang stehen, so bildet sich, nach K. Kraut (1), *Essigpiperidiniumoxydhydrat*  $C_7NH_{15}O_2$  nach der Gleichung:



Man destillirt das überschüssige Piperidin ab, schüttelt den Rückstand mit Silberoxyd, fällt gelöstes Silber mit Schwefelwasserstoff, kocht so lange noch Piperidin übergeht und verdunstet zur Krystallisation. Das durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigte Essigpiperidiniumoxydhydrat krystallisirt in luftbeständigen, glasglänzenden farblosen Säulen. Dieselben sind nach Guthé's Bestimmungen rhombisch und zwar hemiëdrisch. Es reagirt völlig neutral und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unverändert; bei raschem Erhitzen tritt alkalisch reagirender Dampf auf. In Wasser ist es leicht, schwerer in Weingeist löslich. In salpeters. Lösung bildet Phosphormolybdänsäure käsige Flocken, die sich bald in einen gelben pulverigen Niederschlag verwandeln. Beim Erwärmen der Lösung von Silberoxyd in wässerigem Essigpiperidiniumoxydhydrat scheidet sich ein schöner Silberspiegel aus. Durch Auflösen von Kupferoxyd in wässerigem Essigpiperidiniumoxydhydrat entsteht eine tiefblaue Flüssigkeit, aus welcher beim Verdunsten schöne blaue glänzende Blätter der *Kupferverbindung*  $Cu \cdot 2(O \cdot C_7NH_{15}O) + 4H_2O$  anschießen, welche beim Stehen über Schwefelsäure ihr Wasser verlieren. *Essigpiperidiniumchlorid*  $C_7H_{15}NO_2 \cdot HCl$  entsteht durch Verdunsten der Lösung des Oxydhydrats in Salzsäure als strahlige Krystallmasse. Es vereinigt sich mit Chlorgold und mit Chlorbaryum zu den Verbindungen  $3(HCl, AuCl_3)$ ,  $4C_7NH_{15}O_2$  und  $C_{17}NH_{15}O_2, BaCl_2$ .

Nach J. W. Brühl (2) entsteht durch Einwirkung von Aethenbromid (22 g) auf Piperidin (22 g) unter heftiger

Essigpiperi-  
dihverbin-  
dungen.

Piperidin  
gegen Aethen-  
bromid.

(1) Ann. Chem. Pharm. 157, 66; Zeitschr. Chem. 1871, 73; Bull. soc. chim. [2] 15, 236. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 738; Bull. soc. chim. [2] 16, 305.

Reaction eine Verbindung  $C_7H_{15}Br$  als feste krystallinisch. Umkrystallisiren aus siedend kaltem Alkohol und Aether stalle erscheinen unter dem Mikroskop durchsichtige und farblose rhombische Krystalle, geruchlos, schmecken bitter. Die freie Base wird durch Erhitzen der Substanz mit Kalilauge in ein flüchtiges Oel erhalten, welches sehr dickflüssig und äusserst stark ausgesprochenen Geruch besitzt. Es erstarrt in eine feste Masse bei  $+4^\circ$ . Die Salze krystallisiren. Die Zusammensetzung der monäthenirte Base verbindet sich beim Erwärmen im Wasser zu Ammoniumbromid  $[(C_5H_{10})_2(C_7H_{15})_2N]Br$  mit Silberoxyd wurde diese Verbindung  $[(C_5H_{10})_2(C_7H_{15})_2N]Br$  bei der Destillation wieder dargestellt.

A. Petit (1) hat aus den Erbsenbohnen, einen neuen blauen Farbstoff dargestellt, der sättigt das Eserin genau in der gleichen Menge. Man fügt dann Ammoniak im Ueberschuss hinzu und kocht auf dem Wasserbade. Es tritt eine rothe, rothgelbe, gelbgrüne Färbung ein und beim Abdampfen zu einer sehr dicken, voll blaue, in Wasser und Alkohol unlösliche Rück, die in langgezogenen Fäden zerfällt ohne Mitwirkung von Beizmitteln. Nadeln u. s. w. färbt. Säure färbt sehr schönes Purpurviolett.

(1) Compt. rend. 32, 669;  
Ann. chim. [2] 10, 166.

im durchfallenden Licht violett, im auffallenden carminroth. Wird das Eserin direct, ohne vorherige Sättigung mit Schwefelsäure, mit Ammoniak behandelt, so erhält man einen grünlichen, viel weniger löslichen Rückstand, der mit Säuren eine im durchfallenden Licht weinrothe, im auffallenden ziegelrothe trübe Lösung giebt.

Nach Untersuchungen von Schäfer (1) beweisen die übereinstimmenden Punkte im chemischen Verhalten bei gleicher elementarer Zusammensetzung unbestreitbar die Identität der Thiercellulose mit der Pflanzencellulose als chemischer Körper. Die einzige Verschiedenheit besteht in der grösseren Widerstandsfähigkeit der Thiercellulose gegen die Agentien.

Cellulose,  
Stärkmehl,  
Dextrin.  
Thier-  
cellulose.

Th. Hartig (2) schliesst aus Beobachtungen über den Bau des Stärkmehls, 1) dafs das Bild des Mehlkorns im unveränderten Zustande nicht entfernt Aufschluß zu geben vermag über den Bau desselben; 2) dafs die durch Quellung zur Erkenntniß gelangenden Structurverhältnisse im Wesentlichen denen der Gewebezelle entsprechen, mit der die Mehlzelle auch in den Ernährungs-, Wachstums- und Mehrungsvorgängen übereinstimme.

Bau des  
Stärkmehls.

V. Griessmayer (3) hat das Verhalten von Stärke und Dextrin gegen Jod und Gerbsäure untersucht. Filtrirter Kleister ist in fortwährender chemischer Veränderung begriffen, indem er zunächst ein durch Jod geröthet werdendes Dextrin I, dann ein gegen Jod passives Dextrin II, weiterhin Zucker und schliesslich saure Producte bildet.

Stärke und  
Dextrin gegen  
Jod und  
Gerbsäure.

(1) Ann. Chem. Pharm. 160, 312 bis 329. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 68, 505. — (3) Ann. Chem. Pharm. 160, 40; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 686.



verschlüssige Gerbsäure erzeugt so la  
änderte Stärke vorhanden ist einen  
n Erwärmen verschwindet und beim  
einstellt. Indem bezüglich der einze  
bachtungen auf die Abhandlung ve  
h erwähnt, daß Griessmayer di  
Jods auf die Gerbsäure beobachtet  
gesäure folgendermaßen auffasst :



G. Bouchardat (1) hat durch E  
umgewandelten Milchzuckers, der Lactose,  
e wässrige Lösung des ersteren wi  
25-procentigem Natriumamalgam be  
iger Neutralisation der Flüssigkeit du  
n erstere genau durch letztere gesä  
il des schwefels. Natrons durch K  
t durch Zufügen von 2 Volumen Alk  
Filtrat zum Syrup verdunstet. Na  
gerer Zeit setzen sich kleine Krystal  
leicht aus Wasser umkrystallisir  
enschaften des *Dulcits*  $C_6H_{14}O_6$  zeige  
nach folgende entsprechende Bezieht  
*Umgewandelter Rohrzucker* liefert durch Wa  
durch Oxydation *Zuckersäure*.  
*Umgewandelter Milchzucker* liefert durch Wa  
durch Oxydation *Schleimsäure*.

G. Bouchardat (2) fand bei

(1) Compt. rend. 73, 199; Ann. Chem. Phys. chim. [2] 15, 21; im Ausz. Chem. Centr. n. 1871, 349. — (2) Compt. rend. 73, 1008, 38; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 431.

der vorbeschriebenen Reaction, daß sie viel complicirter ist und daß unabhängig von den sechsatomigen Alkoholen sich unter dem Einfluß des nascirenden Wasserstoffs eine gewisse Menge von einatomigen Alkoholen bildet, darunter *Aethylalkohol*, *Isopropylalkohol* und ein *Hexylalkohol*, der mit dem von Erlenmeyer und Wanklyn (1) aus Mannit oder Dulcit erhaltenen identisch ist. Die Versuche erstrecken sich auf Glucose, Milchzucker und umgewandelten Milchzucker. 1) *Traubenzucker*: Eine mit ungefähr 3-procentigem Natriumamalgam allmähig unter jedesmaliger Entfernung des regenerirten Quecksilbers behandelte Lösung von 500 g Traubenzucker in 5 bis 6 l Wasser wurde nach der Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure zu  $\frac{1}{5}$  oder  $\frac{1}{6}$  abdestillirt. Durch wiederholte partielle Destillation und schließlichen Zusatz von kohlen. Kali wurde aus diesem Destillate ein Oel abgeschieden, welches sich nach dem Entwässern durch Destillation über wasserfreiem Baryt in drei Theile von den Siedepunkten 76 bis 81°, 83 bis 88° und 138 bis 145° zerlegen ließ. Der niedrigst siedende Theil gab mit concentrirter Schwefelsäure ein Gemenge von  $\frac{1}{6}$  Aethylen und  $\frac{4}{6}$  Propylen, mit Chromsäurelösung Aldehydgeruch. Durch Behandlung der beiden ersten mit Jodwasserstoff und Destillation wurden bei 70 bis 75° und bei 88 bis 91° siedende Jodüre geschieden, deren Jodgehalt mit den Formeln  $C_2H_5J$  und  $C_3H_7J$  übereinstimmte. Das bei 138 bis 145° aufgefangene Product ist ein Hydrat des Hexylalkohols; mit Jodwasserstoffsäure lieferte es bei 165 bis 170° siedendes  $\beta$ -Hexyljodür. Aus dem ursprünglichen Destillationsrückstand wurde eine große Menge *Mannit* erhalten. — 2) *Milchzucker*. Aus einer concentrirten Milchzuckerlösung wurden bei gleicher Behandlung dieselben flüchtigen Producte in gleicher Menge erhalten. Der Destillationsrückstand lieferte *Dulcit*. — 3) *Intervertirter Milch-*

Zuckerarten  
gegen nasci-  
renden Was-  
serstoff.

(1) Jahresber. f. 1868, 518.

*zucker*. In dem Product der Wasserstoffzuführung zu diesem Körper hatte Bouchardat (1) zunächst nur *Dalcit* nachgewiesen. Durch Behandlung der Mutterlaugen mit basisch-essigs. Blei, Zersetzen des gewaschenen Niederschlags durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats erhielt man ein Gemenge von Dulcit und dem leichter löslichen und dadurch trennbaren *Mannit*, der aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Hieraus folgt, daß der Milhzucker in analoger Weise wie der Rohrzucker sich in zwei verschiedene Zuckerarten spaltet, von denen die eine durch Wasserstoffzuführung Mannit, die andere Dulcit bildet neben den von allen Zuckerarten gelieferten einatomigen, oben aufgeführten, Alkoholen.

Zucker-  
Kalk.

P. Horsin-Déon (2) hat die Versuche von Peligot (3) und Anderen über die Verbindungen des Zuckers mit Kalk, insbesondere über die Abhängigkeit ihrer Löslichkeit von dem Verhältniß von Zucker zu Kalk, von der Dichte der Lösung und von der Temperatur wiederholt. Derselbe behält sich die Bekanntmachung der Folgerungen aus den neu beobachteten Erscheinungen noch vor.

Zucker-  
Kalk-Kohlen-  
säure.

Nach P. Horsin-Déon (4) kommen der Verbindung von Zucker, Kalk und Kohlensäure, hydrosucrocarbonate de chaux, folgende Eigenschaften zu: eine mit dem angewandten Kalksaccharat und mit der Temperatur wechselnde Zusammensetzung; Löslichkeit in Zuckerwasser bei Gegenwart von Kalk; Zersetzung in Kalksaccharat und Kalkcarbonat durch Zuckerwasser; Bildungsfähigkeit bei jeder Versuchstemperatur und jeder Dichte der angewandten Flüssigkeit. Die wechselnde Zusammensetzung wird durch die Zusammenstellung folgender Versuchsergebnisse veranschaulicht:

(1) Vgl. S. 790. — (2) Bull. soc. chim. [2] 16, 26. — (3) Jahresber. f. 1851, 549. — (4) Bull. soc. chim. [2] 15, 22.

| Forscher          | Angewandte Kalk-<br>saccharatlösung |   |   |   | Auf 28 Gew.-Thl. Kalk<br>wurden absorbiert |   |
|-------------------|-------------------------------------|---|---|---|--------------------------------------------|---|
| Boivin et Loiseau | 6 Aeq. Kalk + 1 Aeq. Zucker         |   |   |   | 11 Gew.-Thl. Kohlensäure                   |   |
| Horsin-Déon       | 5                                   | " | 4 | " | 4.4                                        | " |
| "                 | 5                                   | " | 8 | " | 18.2?                                      | " |
| "                 | 8                                   | " | 2 | " | 16.28                                      | " |
| Dubrunfaut (1)    | 1                                   | " | 1 | " | 15.90                                      | " |
| Horsin-Déon       | 1                                   | " | 1 | " | 14.70                                      | " |

Demnach läßt sich kein bestimmtes Gesetz für die Kohlensäureabsorption bei Bildung der gelatinösen durchscheinenden Verbindung Zucker-Kalk-Kohlensäure erkennen.

C. H. Gill (2) hat einige Verbindungen von Metallsalzen mit Rohrzucker dargestellt. Peligot schrieb einer Verbindung von Rohrzucker mit Kochsalz die Formel  $C_{24}H_{32}O_{21}NaCl$  zu. Blondran de Carroilas gab einer ähnlichen Verbindung die Formel  $C_{24}H_{30}O_{20}.NaCl.3HO$ . Mitscherlich, später Hochstetter und noch mehrere andere Chemiker leugneten das Bestehen irgend welcher Salzverbindungen von Rohrzucker. Gill hatte aus einer mit einem Ueberschuß von Salz gekochten Zuckerlösung nach mehreren Monaten einige kleine Krystalle von der Formel  $2(C_{12}H_{22}O_{11}).3NaCl.4H_2O$  erhalten. Durch diesen Erfolg veranlaßt vermischte Derselbe Zuckerlösungen mit Lösungen der Chloride, der Bromide und der Jodide der Alkalien. In jedem Falle waren vier Lösungen bereitet worden, welche je 1, 2, 3 oder 4 Moleküle des Salzes auf ein doppeltes Zuckermolekül  $2(C_{12}H_{22}O_{11})$  enthielten. — Keines der *Kaliumsalze* gab eine Verbindung von bestimmter Zusammensetzung, obwohl einige derselben wohl ausgebildete Krystalle lieferten, die aus Zucker und Salz bestanden, aber stets in wechselnden Verhältnissen. — Von den *Natriumchloridverbindungen* war jene, die aus der

Rohrzucker-  
verbindungen  
mit Alkali-  
salzen.

(1) Jahresber. f. 1851, 550 (8). — (2) Chem. Soc. J. [2] 9, 269; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 417 (Corr.); Zeitschr. Chem. 1871, 322; Bull. soc. chim. [2] 15, 306.

mit der geringsten Menge Salz stammte, allem nach identisch mit der von Peligot beschriebenen. Dieselbe krystallisirt auch aus der Mischung, welche 1 Mol. Salz auf die 2 Mol. Zucker enthält. Die Krystalle, in beiden endigende Prismen, sind nicht leicht zerbrechlich, geben alles Krystallwasser bei mehrstündigem Erhitzen in einer Temperatur von 60 bis 70° ab und krystallisiren aus einer Lösung in 85-procentigem Weingeist wieder aus. Wird eine Lösung in 75-procentigem Wein-Aether versetzt, so scheidet sich am Boden eine Schicht ab, in welcher sich Krystalle bilden, die noch 10 bis 15 Monaten zu wachsen fortfahren. Es sind identisch wie die aus Wasser umkrystallisirten der gleichen Verbindung. Sie besitzen die Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Auch die beiden anderen Chlor-salze krystallisiren aus. Es ist Gill bisher nicht gelungen, die erwähnten zufällig gebildeten Krystalle wiederzuholen. — Die *Bromnatrium* enthaltenden Zucker-salze gaben nur schwer einige Krystalle, deren Zusammensetzung  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{NaBr} \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  Verunreinigungen enthält. — *Jodnatrium* lieferte außerordentlich schöne Krystalle mit Rohrzucker, und zwar wurde immer die gleiche Verbindung erhalten, gleichviel welches das Verhältniß des Salzes zum Zucker sein mochte. Dieses Jod-zuckersalz  $2(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) \cdot 3\text{NaJ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kann ohne Schwierigkeit unzähligemal aus Wasser oder wässrigem Alkohol umkrystallisirt werden. In den wässrigen Lösungen zeigt sich das Drehungsvermögen des Zuckers unbeeinträchtigt durch die Verbindung mit Jodnatrium. Kry-stallische Bestimmungen der dem schiefen, englischen, angehörenden Krystalle hat Miller in Cambridge gemacht. Die optische Axe ist in einer Ebene normal zur Symmetrie. — Keines der *Lithiumsalze* gab Krystalle. — Auch die *Ammoniumsalze* lieferten nicht zu besseren Resultaten. Sie lieferten sehr

zerfließliche Krystalle von veränderlichem Gehalt an Ammoniaksalz. — Aus der Constitution der Jodnatriumzucker-Verbindung schließt Gill, daß das wahre *Molekulargewicht des Zuckers* durch die Formel  $C_{12}H_{22}O_{11}$  ausgedrückt zu sein scheine. — Verbindungen von Rohrzucker mit essigs., salpeters., jods. und phosphors. Natron konnten nicht erhalten werden.

E. J. Maumené (1) hat die Verbindung des gewöhnlichen Zuckers mit Chlornatrium in großen schönen rhombischen Prismen erhalten und 13.3 Proc. Chlornatrium darin gefunden. Besondere Versuche erwiesen, daß die Verbindung eigentlichen Zucker ohne irgendwelche Modification enthält.

Chlornatrium-  
Saccharat.

E. M. Raoult (2) hat beobachtet, daß gelöster Rohrzucker unter dem Einfluß des Lichts allmählig in Traubenzucker übergeht. Derselbe vertheilte eine Lösung von 10 g weißem Rohrzucker in 50 g Wasser zu gleichen Volumen in zwei Glasröhren, erhitzte einige Minuten zum Sieden und schmolz die Röhren zu bevor die Luft wieder eindringen konnte. Beide Röhren wurden nebeneinander fünf Monate lang aufbewahrt, aber die eine im Hellen, die andere im Dunkeln. Die Lösungen waren vollkommen durchsichtig geblieben und enthielten keine mikroskopische Vegetation. Die im Dunkeln aufbewahrte gab mit alkalischer Kupferlösung durchaus keine Trübung und enthielt demnach keinen Traubenzucker; dagegen gab die dem Licht ausgesetzte einen reichlichen rothen Niederschlag und ungefähr die Hälfte des darin enthaltenen Rohrzuckers war umgewandelt worden. Es kann also ein ungefälschter Syrup Traubenzucker enthalten.

Rohrzucker  
in Trauben-  
zucker durch  
Licht.

A. d. Claus (3) ist bei Fortsetzung Seiner (4) Unter-

Traubenzucker.

(1) Compt. rend. 73, 508. — (2) Compt. rend. 73, 1049; Ann. chim. phys. [4] 33, 291; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 536; Chem. Centr. 1871, 757. — (3) J. pr. Chem. [2] 4, 63. — (4) Jahresber. f. 1868, 759.

suchungen über die Zersetzung des Tra-  
Kupferoxyd in alkalischer Lösung zu der  
Ansicht gekommen, daß die von E. I.  
den sogenannten *gummis. Salzen* unter  
Gemenge von *Tartronsäure* und mehre  
förmigen oder schwer krystallisirbaren S  
die von Reichardt analysirte krystalli  
reine *Tartronsäure* gewesen sei, die a  
gedampften Säuregemenge in geringer  
den hatte. Claus beanstandet ein  
Reichardt's Laboratorium hervorgega  
beit, in welcher Felsko (2) die Anna  
säureanhydride von der Formel  $C_4H_4O_6$   
sucht. Nach Claus sind die erwähnten  
lösung fällbaren Säuren nicht die einzige  
sondern es werden stets auch *Ameisensä*  
und vielleicht auch noch andere, nicht o  
tige Säuren gebildet. Claus hat d  
*Zuckerprobe* unter den verschiedenste  
gungen theils selbst ausgeführt, theils du  
und Keerl wiederholen lassen: immer  
verschiedensten Concentrationen, bei Geg  
überschüssigem weins. Salz und vieler  
sowie beim Fehlen eines grösseren Ueber  
oder des anderen oder beider — genau  
durch 1 Mol. Zucker  $C_6H_{12}O_6$  reducirt,  
ausgeschiedenes Kupferoxyd ohne die Ge  
säure wenigstens nahezu gilt. Dabei ist  
treffende Resultate zu erhalten, durchau  
Einwirkung des freien Kali's auf den  
in höherer Temperatur zu vermeiden. |  
Anwendung von Weinsäure vollkomme  
alkalische Kupferoxydlösung zum wallen

(1) Jahresber. f. 1868, 575. — (2) Jahresber.

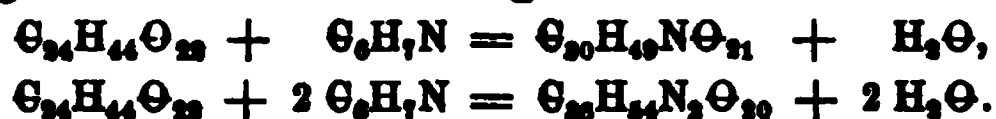
und dann erst unter fortwährendem Umrühren die Zuckerlösung nach und nach in kleinen Dosen hinzufügt.

G. Bouchardat (1) hat in einem Präparate mit der Aufschrift „sucre obtenu du suc de sapotillier, Martinique 1837“ 45 Proc. Milchzucker gefunden. Die darauf untersuchte reife Frucht von *Achras sapota* aus Kairo gab nur eine syrupförmige Masse, die zum größten Theil aus einem unkrystallisirbaren Stoff bestand, der durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Schleimsäure lieferte. Danach glaubt Bouchardat, daß der von Ihm analysirte Milchzucker vielmehr dem Milchsaft der Pflanze als der Frucht entstammte.

Milchzucker,  
Vorkommen  
in einem  
Pflanzensaft.

R. Sachsse (2) hat über die Einwirkung von Anilin auf Kohlehydrate, zunächst auf Milchzucker, vorläufige Ergebnisse mitgetheilt. Man löst 1 Th. Milchzucker in 2 Th. Anilin unter Erhitzen und verdünnt die fast ganz erkaltete Flüssigkeit mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols, wodurch sie sich, wenn auch langsam, filtriren läßt. Der aus dem Filtrat sich abscheidende Krystallbrei wird gepresst, zweimal mit Aether, dreimal mit absolutem Alkohol ausgekocht, dann wird heiß abfiltrirt, gepresst, in sehr wenig heißem Wasser gelöst, das Filtrat mit dem 5 bis 6-fachen Volum absoluten Alkohols und dann mit einer großen Menge Aether versetzt. Die sich nachher abscheidenden blendend weißen Krystallnadeln werden ausgepresst und im Wasserbade getrocknet. Sie enthalten je nach Umständen, die noch nicht näher ermittelt worden sind, zwei verschiedene stickstoffhaltige Producte, entweder das eine oder das andere allein, oder ein Gemenge beider, deren Entstehung nach den ausgeführten Analysen sich durch folgende beide Gleichungen ausdrücken läßt :

Milchzucker-  
Anhyd.



(1) Bull. soc. chim. [2] 16, 36; Compt. rend. 73, 462; Instit. 1871, 135; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 472. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 884.



Beide Körper sind sehr leicht löslich in schwer löslich in absolutem Alkohol, fast un- nem Aether. Sie reduciren alkalische Kupf- In ihrer wässrigen Lösung verschwindet blicklich.

Anilide von  
Kohle-  
hydraten.

H. Schiff (1) bemerkt in Bezug auf e- chene Mittheilung, dass Er (2) das Product d- des Anilins auf Glycose bereits erwähnt hat- kalten einer Lösung von entwässelter Gly- gleichen Gewicht Anilin erhält man eine du- sige Masse, welche durch Wasser, namentlich- men, in ihre Componenten zersetzt wird un- auch verdünnte Säuren zersetzend wirken. zin kann ihr das überschüssige Anilin e- den. Die Zusammensetzung des *Glycosanil* der Formel :



Bei 220 bis 230° bereiteter *Caramel* löst sich lich leicht in überschüssigem Anilin auf. stilliren von letzterem und Behandeln mit man eine braune flockige Substanz. Die der weingeistigen Lösung gefällte Verbind- der Zusammensetzung :



Sie ist schmelzbar und erstarrt glasartig. sich mit Säuren, aber die mit Salzsäure v- geistige Lösung giebt mit Platinchlorid ein amorphes Chloroplatinat von 13.2 Prec. Pl- die Formel  $2 C_{10}H_{11}N_2O_2, H_2PtCl_6$  davon 14- langt.

Sorbit,  
Sorbit.

Pelouze (3) hatte es unentschieden ge- von Ihm aus dem vergohrenen Saft der V-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 908. — (2) An- 140, 128; 154, 80. — (3) Jahresber. f. 1852, 664.

geschiedene Sorbin in letzteren präexistire oder ein Zersetzungsproduct sei. Byschl (1) hatte kein Sorbin in dem Saft reifer Vogelbeeren gefunden. Delffs (2) hat nun beobachtet, daß man kein Sorbin erhält, wenn man die Darstellung von Aepfelsäure mit der Gewinnung von Sorbin verbinden will und demgemäß erstere vermittle Bleiacetat abscheidet, bevor man das Verfahren von Pelouze einschlägt. Bei strenger Einhaltung der letzteren erhält man stets eine große Menge von Sorbinkrystallen, aber dann ist die Aepfelsäure in dem vergohrenen Saft verschwunden. Delffs vermuthet demnach einen engen Zusammenhang zwischen dem Verschwinden der Aepfelsäure und der Bildung von Sorbin, welcher sich vielleicht folgendermaßen ausdrücken lasse :

Sorbit,  
Sorbin.

Saurer Aepfelsäure-Aether

Sorbin.

Jedenfalls sei kein fertig gebildetes Sorbin in den Früchten von *Sorbus aucuparia* enthalten. — Delffs schlägt die Umänderung des Namens Sorbin in *Sorbit* vor behufs der Uebereinstimmung mit Mannit, Quercit, Inosit, Dulcit, Pinit u. s. w.

Hilger (3) hat gefunden, daß der Inosit ein normaler Bestandtheil des Safts der Weintraube ist und daß die nach Vohl bei der Gährung des Inosits in Berührung mit faulendem Käse auftretende Milchsäure nicht die gewöhnliche, sondern *Paramilchsäure* ist.

Inosit.

A. Girard (4) hat den von Ihm (5) in dem Gabon-Kautschuk entdeckten Dambonit in anderen Kautschukarten nicht gefunden. Alle enthielten in ihrer Masse eine

Dambonit.

(1) Jahresber. f. 1854, 664. — (2) Chem. News 24, 75; Rep. Br. Assoc. 1871, 69 (2. Abth.). — (3) Ann. Chem. Pharm. 160, 333. — (4) Compt. rend. 72, 426; Chem. Soc. J. [2] 9, 915; Instit. 1871, 59; Bull. soc. chim. [2] 16, 300; Zeitschr. Chem. 1871, 335; Pharm. J. Trans. [3] 2, 469. — (5) Jahresber. f. 1866, 771.

**Bornonit.** salzige und zuckerige Flüssigkeit, d  
des Kautschuks durch die Reini  
winnen kann. Mehrere lieferten ne  
stanzen, so der *Borneo-Kautschuk* c  
Derselbe bildet durchscheinende v  
Prismen, ist leicht löslich in Wasser  
tem Alkohol, schmilzt bei 175° unverl  
Erkalten krystallisiren, sublimirt be  
Zersetzung, gährt nicht und reduc  
tartrat, aber durch kurzes Kochen m  
tem Wasser erlangt er die Eigensch  
reduciren. Schwefelsäure löst ihn in  
handeln mit Salpeter-Schwefelsäure  
eine Nitroverbindung, die in Wasser  
löslich ist und hieraus krystallisirt, k  
und durch Stoß heftig detonirt. De  
beim Erhitzen mit überschüssiger 1  
stoffsäure in geschlossenen Gefäßen  
und *Dambose*, wie der Dambonit. E  
drehend und zwar beträgt die Ablen  
und eine Länge von 10 cm 32°, wä  
Verhältnissen A. Cornu mit dem  
beschriebenen Polarimeter die Recl  
zuckers zu 66°40' fand. Doch ist c  
nesit ebenso inactiv wie diejenige  
Dambonit.

**Nitrodam-  
bonit und  
Nitrodam-  
bose.**

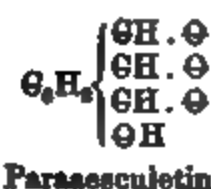
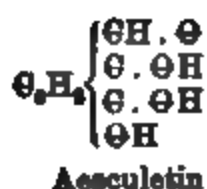
Nach P. Champion (2) liefert  
im Gabon-Kautschuk entdeckte Dam  
mit Salpeter-Schwefelsäure eine d  
gummiartige Masse. Gießt man dies  
den sich Flocken von Nitrodambonit  
Alkohol krystallisirt, unlöslich in V

(1) Jahresber. f. 1870, 185. — (2) Co  
Ann. Zeitschr. Chem. 1871, 848; Bull. so  
(3) Jahresber. f. 1866, 771.

Stoß detonirt. — Die Dambose verhält sich ebenso und liefert eine aus Alkohol krystallisirende Nitroverbindung, welche noch heftiger als die vorige detonirt und sich, ähnlich wie der Nitrodulcit, schon unter 100° unter Entbindung gelber Dämpfe zersetzt.

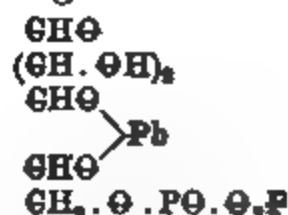
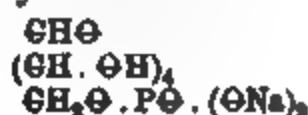
H. Schiff (1) hat das Aesculin  $C_{15}H_{16}O_9$  durch <sup>Glycoside.</sup>  
<sup>Aesculin.</sup> Einwirkung von Acetanhydrid in *Hexacetylaesculin*  $C_{15}H_{10}(C_2H_3O)_6O_9$  und durch Einwirkung von Anilin in *Trianilaesculin*  $C_{15}H_{16}O_6(C_6H_5N)_3$  verwandelt. — *Aesculetin* geht bei Einwirkung von Acetanhydrid oder Chloracetyl in das bereits früher von Nachbaur (2) erhaltene wohlkrystallisirte Acetylderivat über, welches *Triacetylaesculetin*  $C_9H_3(C_2H_3O)_3O_4$  ist. Bei Einwirkung des Anilins kann ein Anilinresiduum mit großer Leichtigkeit eingeführt werden; bei längerem Erhitzen auf 200° bildet sich als Endproduct *Trianilaesculetin*  $C_9H_6O(C_6H_5N)_3$  als amorphes braunes Pulver, welches sich in Weingeist mit rother Farbe löst. — Das nach Rochleder (3) dargestellte *Paraesculetin* hat vollkommen die Eigenschaften eines Aldehyds. Alkalisches Kupfertartrat, Indigo, Silbersalze u. s. w. werden schon in der Kälte reducirt und der Einwirkung des Anilins ist es viel leichter zugänglich unter Bildung des Endproductes *Trianilaesculetin*. Paraesculetin erlaubt aber nicht mehr die Einführung von Acetyl. — Durch die Gesammtheit der beobachteten Reactionen kommt Schiff zu folgenden Constitutionsformeln :

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 472; im Ausz. Bull. soc. chim.  
[2] 18, 145. — (2) Ann. Chem. Pharm. 107, 248. — (3) Jahresber.  
f. 1863, 589.



Helicin gegen  
Phosphor-  
oxychlorid.

Nach D. Amato (1) besteht gelegentlich der Einwirkung von P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> auf Helicin erhaltene Product, neben Chlophorsäure, wesentlich aus *Glucosoph* ein sehr hygroskopisches, in Wasser lösliches, in Aether unlösliches *Natriu* krystallinische *Bleisalze* gewonnen w



Glycyrrhizin,  
Darstellung.

J. M. Hirsch (2) empfiehlt zur cyrrhicens aus einer wässerigen In bereiten, welches nach dem Eindam Alkohol gelöst wird. Neutralisirt ma durch Soda, so krystallisirt das neue Glycyrrhizin gelöst bleibt. Oder es Auszug zum Sieden erhitzt, filtrirt, n gedampft, wieder in Alkohol gelöst dampfen fast reines Glycyrrhizin erh

Oele,  
Harne.  
Oele gegen  
Schwefel-  
säure.

G. Clarke (3) hat die Reaction pfen von neunzehn verschiedenen

(1) Gazz. chim. ital. 1871, 56; im Ausz. im kurz. Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871 Trans. [3] 1, 749. — (2) Chem. News 22, [2] 1, 408; Monit. scientif. 1871, [3] 1, 125, 309.

$H_2SO_4$  während 10 Minuten zeigten, durch ein starkes Vergrößerungsglas beobachtet und beschrieben.

O. Jacobsen (1) hat zwei Sorten käuflichen Geraniumöls untersucht. Beide enthielten Spuren von Kupfer die an der grünlichen Färbung des Oels betheiligt sein mögen. Außerdem war die eine Sorte vom spec. Gew. 0.887 bei 20° mit etwa 8 Proc. Weingeist verfälscht, die andere dickflüssigere vom spec. Gew. 0.910 bei 20° mit reichlich 20 Proc. eines fetten Oels (2). Die besonders im zweiten Oel enthaltene freie Säure wurde durch Schütteln des unterhalb 210° erhaltenen Destillats mit Kalilauge und Destillation der verdunsteten Flüssigkeit mit Schwefelsäure abgeschieden; sie erwies sich als *Baldriansäure*. Im Widerspruch mit der Angabe Gladstone's (3), daß das Geraniumöl mehrere durch Destillation kaum zu trennende Körper enthalte, wurde aus dem bei 210 bis 240° destillirten Hauptantheil des rohen Oels durch wiederholte fractionirte Destillation als einziger wesentlicher Bestandtheil eine ganz constant bei 232 bis 233° siedende Flüssigkeit, das *Geraniol*  $C_{10}H_{18}O$  erhalten. Das Geraniol ist isomer mit dem Borneol und mit den wesentlichen Bestandtheilen des Cajeputöls (4), des Hopfenöls (5), des Corianderöls (6) und des Oels von *Osmitopsis asteriscoïdes* (7). Es ist eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr angenehmem Rosengeruch, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar, unlöslich in Wasser. Es wird bei — 15° noch nicht fest. Sein Siedepunkt, 232 bis 233°, liegt

(1) Ann. Chem. Pharm. 157, 232; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 261; Zeitschr. Chem. 1871, 171; Bull. soc. chim. [2] 18, 164; Roux Zeitschr. Pharm. 10, 496. — (2) R. Baur bemerkt in einer Abhandlung über das Rosenöl (Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 17, Heft 3), daß das Geraniumöl sehr häufig mit Nussöl verfälscht in den Handel kommt. — (3) Jahresber. f. 1868, 548. — (4) Blanchet, Ann. Chem. Pharm. 10, 224. — (5) R. Wagner, Jahresber. f. 1853, 515. — (6) Kawlier, Jahresber. f. 1852, 624. — (7) Gorup-Besanez, Jahresber. 1854, 595.

end eines  
 n. An d  
 r Aufnahm  
 stillation  
 dem rol  
 sibt. Das  
 1 0.8813  
 schmolzene  
 kühlt da  
 eit auf —  
 ung  $\text{CaCl}_2$   
 lurch Wa  
 'schmelze  
 ali. In  
 agerem K  
 unge gebil  
 von üb  
 ig auf. I  
 falls die  
 niedrigeren  
 äure. T  
 nge von  
 , so destil  
 ig Baldri  
 und ist E  
 raniol mi  
 n gewisse  
 es wird  
 denen s  
 it eine g  
 em Koche  
 keine de  
 wärmt m  
 nwirkung  
 schen Re  
 dene flüss

ducte, deren Siedepunkte theils niedriger theils höher liegen <sup>Geraniumöl.</sup> als der des Geraniols. — Bei der Destillation des Geraniols über Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink wird ein Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_{10}H_{16}$ , das *Geraniën*, gebildet, welcher nach wiederholter, zuletzt über metallischem Natrium vorgenommener Rectification bei 162 bis 164° siedet. Er bildet eine farblose, leicht bewegliche, optisch unwirksame Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·8425 bei 20° und der Dampfdichte 4·93 bei 237°. An der Luft wird das Geraniën unter reichlicher Ozonbildung rasch oxydirt. Mit Salzsäure bildet es ein flüssiges Chlorhydrat. Ein Hydrat wurde nach der von Wiggers für das Terpin angegebenen Darstellungsmethode nicht erhalten. Salpetersäure bildet dieselben zahlreichen Oxydationsproducte wie aus den isomeren Terpentinen. — *Geraniolchlorid*  $C_{10}H_{17}Cl$  entsteht, wenn man Salzsäuregas durch Geraniol leitet oder letzteres mit starker wässeriger Salzsäure stundenlang auf 80 bis 90° erhitzt. Es ist eine gelbliche öartige, optisch unwirksame Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·020 bei 20°, wird bei — 15° nicht fest, zersetzt sich bei der Destillation, riecht eigenthümlich campherartig aromatisch. Salpeters. Silber in alkoholischer Lösung fällt schon in der Kälte augenblicklich und vollständig. *Geraniolbromid*  $C_{10}H_{17}Br$  und *Geranioljodid*  $C_{10}H_{17}J$  entstehen, wenn man das Chlorid in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromkalium oder Jodkalium zersetzt. Ebenso lassen sich *Geraniolcyanid* und *Geraniolrhodanid* mittels Cyankalium und Rhodankalium darstellen. Es wurden außerdem mittels der betreffenden Kalisalze auch das *baldrians.*, das *zimmts.* und das *benzoës.* Geraniol dargestellt als angenehm riechende öartige Flüssigkeiten, die selbst bei — 10° nicht fest werden und nicht unverändert destillirbar sind. Die Aetherbildung erfolgt ebenfalls durch mehrstündiges Erhitzen des Geraniols mit überschüssiger Zimmtsäure oder Benzoësäure auf 200° und Waschen mit verdünnter Sodalösung. — *Geranioläther*  $C_{20}H_{34}O$  entsteht durch Erhitzen von Gera-



niolchlorid mit Geraniol oder auch in Menge Wasser auf 180 bis 200° oder längeres Erwärmen im Wasserbad. Zersetzung des Geraniolchlorids durch Lauge. Derselbe ist nach wiederholter Destillation eine farblose, auf Wasserdampfschmelze von eigenthümlichem Pfeffer bei 187 bis 190° siedend. — Geraniol steht aus dem Chlorid und einer allfälligen Einfach-Schwefelkalium als eine gelbschmelzende Flüssigkeit von ausnehmender Geruch; es giebt mit Quecksilberchlorid lösliche Verbindung; beim Erhitzen Essigsäure und das Destillat besteht aus dem Terpen des Geraniols. — Demnach ist seinem chemischen Verhalten grob dem isomeren Borneol, gleich welcher Alkohol  $C_{10}H_{17}OH$  betrachtet wird. Der seltene Unterschied, daß das Geraniol keine Wirkung auf das polarisirte Licht zeigt, holt sich in fast allen seinen Abkömmlingen wieder.

C. R. A. Wright und Ch. W. Wright haben das Pommeranzenschalenöl mit Oxidation behandelt. Das Öl, welches als weißer *Hesperiden*  $C_{10}H_{16}$  enthält, begann sich bei 180° fast vollständig über, während der nicht flüchtige harzige Rückstand der flüchtige Theil gab bei der Behandlung zwei harzige stickstoffhaltige und zwei saure, welche durch Addition von Sauerstoff entstanden waren. In den Oxydationsproducten trennten sich

(1) Chem. News 34, 147; im Auszug Bull. soc. chim. [2] 18, 308.

Oxalsäure und wahrscheinlich noch eine andere stickhaltige Säure. Bei der Behandlung des Hesperidenschm. Kali und Schwefelsäure entwickelt sich reich Kohlendioxid und in der Flüssigkeit finden sich Ameisensäure, Essigsäure und wahrscheinlich noch eine höhere Säure der Fettreihe.

O. Frölich (1) erhielt aus dem Argemoneöl durch Behandlung mit Natronlauge eine verhältnismäßig reine Oelseife. Die Unterlauge enthielt wohl die flüchtigen Säuren Butter- und Baldriansäure, Essigsäure und wahrscheinlich Benzoesäure.

Nach Aug. Burgemeister (2) bestehen die Säuren des mexikanischen Argemoneöls aus Palmitinsäure  $C_{16}H_{32}O_2$ , Myristinsäure  $C_{14}H_{28}O_2$  und Leinölsäure  $C_{18}H_{34}O_2$ .

Nach J. Broughton (3) besteht das Oel der *Leschenaultia* aus *Methyl-Salicylsäure* und ist identisch mit dem canadischen Wintergrünöl. Die durch trockene Destillation der abgeschiedenen Salicylsäure erhaltene *Carbolsäure* krystallisierte sehr leicht und bei einem hohen Grad von Reinheit.

J. E. de Vrij (4) bemerkt mit Bezug hierauf, dass er 1859 aus den Blättern der auf den Gipfeln erloschener Vulkane in Java wachsenden *Gaultheria punctata* und *Gaultheria leucocarpa* ein mit dem amerikanischen Wintergrünöl fast identisches Oel gewonnen habe, welches hauptsächlich aus *Methyl-Salicylsäure* bestand. Auch fand er dieselbe in den Blättern *Chinasäure*.

A. Fitz (5) hat das zu 15 bis 18 Proc. in den Thymekernen enthaltene Oel untersucht. Es besteht aus Glycerinverbindungen von *Palmitinsäure*, *Stearinsäure*, *Erucasäure* und einer Säure oder einem Säuregemisch.

(1) Arch. Pharm. [3] 1845, 57. — (2) Arch. Pharm. [2] 1846, 184. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 2, 281. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 508. — (5) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1871, 442, 910; im Ausz. Zeit. Chem. 1871, 539; Bull. soc. chim. [2] 1871, 307.

wovon das Blei- und Barytsalz schmier Palmitinsäure und Stearinsäure sind in sehr vorhanden; Erucasäure bildet ungefähr Säuren. — Die *Erucasäure*  $C_{22}H_{42}O_2$  sehr krystallisirt in schönen glänzenden Nadeln ist in kaltem Aether sehr schwer löslich, gegen leicht löslich. Schmelzendes Kalium Erucasäure in Essigsäure und in *Aceton* von dem Schmelzpunkt  $73^\circ$ . — Fitz ist eine technische Verarbeitung der Traubenkern- und auf Gerbsäure zum Schönen feinerer leicht lohnen würde.

Blauer  
Chamillenöl.

J. Kachler (1) hat das blaue Chamillenöl gesucht und mit dem blauen Galbanumöl blaue durch Destillation mit Wasser dargestellt begann bei  $105^\circ$  zu sieden, aber erst über jener prächtig blaue Dampf, der dieses was nach  $295^\circ$  überging war zwar noch Farbe, aber viel dickflüssiger; schließlich torte ein pechartiger Theer. Alle Fractionen Waschen mit kalihaltigem Wasser Rutinsäure  $C_{10}H_{20}O_2$ , ab. Nach Befreiung von der ersten beiden Destillationsfractionen vereinigt und wiederholt rectificirt. Es wurde so eine lose, zwischen  $150$  bis  $165^\circ$  siedende Fraction angenehmem Chamillengeruch ausgeschieden. Zusammensetzung nach den dem Campher (Caryophyllen) anschliesst. Die bei höherer Temperatur  $185^\circ$ , siedenden Antheile gaben bei der Analyse Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff weil denselben noch ein Kohlenwasserstoff mischt ist, wie er isomer mit dem Terpen

(1) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1871, 36; N. Rep. im Auss. Bull. soc. chim. [2] 11, 286.

ätherischen Oele begleitet, welche mit dem Campher isomer sind. Die blauen Fractionen des Chamillenöls zeigten zwischen 270 bis 300° die reinste blaue Farbe, milden Geruch und die Consistenz fast eines fetten Oels. Zahlreiche Analysen im Vergleich mit denen von Bizio (1) und Bornträger (2) und mit einer versuchten, aber wegen Zersetzung nicht genau auszuführenden Dampfdichtebestimmung ergeben mindestens die doppelte, wahrscheinlich die dreifache Campherformel. Die Eigenschaften dieses blauen Chamillenöls gleichen denjenigen des durch Destillation des Galbanumharzes erhaltenen und nach Mössmer's (3) Angaben gereinigten *Galbanumöls*. Letzteres enthält aber wechselnde Mengen eines farblosen Kohlenwasserstoffs der Terpenformel beigemischt. Bei der Behandlung mit Kalium liefern beide Oele einen Kohlenwasserstoff  $C_{30}H_{48} = 3 C_{10}H_{16}$ .

Blau  
Chamillenöl.

A. Kurbatow (4) hat den Weihrauch untersucht, welcher bisherigen Beobachtungen zufolge aus Harz, Gummi und ätherischem Oel besteht. Unterwirft man ihn zunächst einer Destillation mit Wasser aus gusseisernen Retorten, so geht das flüchtige Oel über, etwa 7 Proc. betragend. Durch Behandlung des getrockneten Retortenrückstands mit Alkohol wird das etwa 72 Proc. des Weihrauchs betragende braune, spröde, leicht schmelzende und beim Erhitzen aromatisch riechende Harz gelöst und zurück bleibt das Gummi. Nach Stenhouse (5) hat das ätherische Oel die Formel  $C_{35}H_{28}O$  und siedet bei 162°. Beim Fractioniren stellte sich aber heraus, daß dasselbe ein Gemenge ist eines über 175° siedenden sauerstoffhaltigen Oels, aus welchem durch Behandeln mit Natrium kein Kohlenwasserstoff erhalten werden konnte, und eines den Hauptbestandtheil bildenden, bei 156 bis 158° siedenden sauerstofffreien

Weihrauch  
(Olibanum).

(1) Jahresber. f. 1861, 681. — (2) Ann. Chem. Pharm. 49, 243. —  
(3) Jahresber. f. 1861, 687. — (4) Zeitschr. Chem. 1871, 201; im Ausz.  
Bull. soc. chim. [2] 18, 351. — (5) Ann. Chem. Pharm. 25, 306.



T. M. Blossom (1) hat eine Abhandlung über Kautschuk und Gutta-Percha in ihren vorwiegend chemischen Beziehungen theilweise veröffentlicht. Nach einleitenden Bemerkungen über Geschichte, verschiedene Benennungen, botanische Beziehungen, Einsammlung des Rohmaterials beider Körper wendet sich Blossom zur Besprechung der physikalischen und chemischen Eigenschaften zunächst des Kautschuksafts und des Kautschuks und dann der Gutta-Percha.

Kautschuk  
und Gutta-  
Percha.

J. Fittbogen (2) hat Gerstenpflanzen in Töpfen mit künstlicher Nährstoffmischung gezogen, die Entwicklungsverhältnisse beschrieben und die Bestandtheile sowie insbesondere auch den Stickstoffgehalt und die Zusammensetzung der Asche verschiedener Theile der in fünf Zeitabschnitten geernteten Pflanzen quantitativ bestimmt.

Pflanzen-  
chemie.  
Gersten-  
pflanze.

T. E. Conard (3) konnte in der *Cimicifuga racemosa* keine bei der Destillation mit Wasser oder Kalilauge sich verflüchtigende Substanz auffinden; aber es gelang ihm, aus dem alkoholischen Auszug eine weisse krystallinische Substanz zu gewinnen.

*Cimicifuga*  
*racemosa*.

Flückiger hatte aus der Natal-Aloë einen krystallinischen Körper, das *Nataloïn* dargestellt und angegeben, durch Behandlung des letzteren mit Salpetersäure nur *Oxalsäure* erhalten zu haben. W. A. Tilden (4) hat dabei neben dieser auch *Pikrinsäure* vorgefunden, die auch bei Behandlung der rohen Drogue mit Salpetersäure sich bildete.

Aloë,  
*Nataloïn*.

(1) Am. Chemist 1871, 2, 81, 137, 173; Monit. scientif. 1871, 12, 814, 887; 1872, 14, 85. — (2) Chem. Centr. 1871, 298 aus Landw. Vers.-St. 12, 82. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 1, 866. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 2, 441.



Freie Säure (als Aepfelsäurehydrat berechnet) 1·97

Preissel-  
beeren.

(mit mehr Recht allerdings als Citronensäure  
zu berechnen)

|                                                |      |            |       |
|------------------------------------------------|------|------------|-------|
|                                                |      | Kali       | 0·06  |
| Fruchtzucker . . . . .                         | 5·18 | Kalk       | 0·13  |
| Gerbsäure . . . . .                            | 0·48 | Bittererde | 0·01  |
| Eiweißartige Stoffe, Pectinsubstanzen, suspen- |      | Eisenoxyd  | 0·02  |
| dirtes Fett etc. . . . .                       | 2·88 | Wasser     | 89·81 |

Die Beeren enthielten 10·18 Proc. auflösliche Stoffe, 85·61 Proc. Wasser und 4·20 Proc. bei 100° getrockneten Rückstands, der seinerseits 0·1 Proc. Asche gab. Die freie Säure ist hauptsächlich Citronensäure mit etwas Aepfelsäure. Auffallend ist der große Gehalt an Eisenoxyd. — Für das Einmachen empfiehlt Gräger den Zusatz von 5 bis 6 g doppelt-kohlens. Natron zu 0·5 kg Preisselbeeren.

Th. Koller (1) hat Beobachtungen über die Bestandtheile der getrockneten Walnußrinde (*cortex nucum Juglandium*) angestellt. Durch Behandlung mit Aether wurden 5·72 Proc. der Rinde entzogen, darin eisengrünende Gerbsäure, Zucker, Oxalsäure; nachherige Behandlung mit Alkohol entzog 2·58 Proc.; darauf folgende Behandlung mit Wasser 9 Proc.; nach weiterer Behandlung mit Salzsäure entzog Kalilauge 52 Proc. Ein Alkaloid konnte nicht gewonnen werden.

Getrocknete  
Walnuß-  
rinde.

T. L. Phipson (2) hat aus der *grünen Hülse der Wallnuß*, der Frucht von *Juglans regia*, durch Benzol das Regianin ausgezogen, eine gelbliche, in langgestreckten Octaëdern oder federähnlichen Prismengruppen krystallisirende Substanz. Das Regianin ist leicht zersetzbar und giebt mit Alkalien oder Ammoniak schön purpurrothe Lösungen, woraus Säuren braune Flocken fällen. Durch Wiederauflösen der letzteren in schwacher Natronlauge, Fällen durch Salzsäure und Waschen mit siedendem Wasser entsteht ein pechschwarzes amorphes dichtes Pulver, die

Regianin und  
Regiansäure.

(1) N. Jahrb. Pharm. 36, 308. — (2) Chem. News 34, 119; Chem. Centr. 1871, 612; Rep. Br. Assoc. 1871 (2. Abth.), 76.



legiansäure  $C_6H_5O_7$ . Dieselbe  $bO, C_6H_5O_7$ , ein pechschwarzschönes fleischfarbiges Salz, Lösungen mit wenig Ammoniak ist unlöslich in Wasser purrother Farbe, welche das Spectrum hat. Dieselbe durch Oxydation zu bilden, Latron aus der Luft den Sauerstoff

Th. Peckolt (1) hat vornehmlich, den Kern und die Fruchtsäure untersucht.

J. Gaabe (2) hat Versuche seiner Derivate angestellt. Pikrotoxin mit Kalilauge entsteht Wasser- und Sauerstoffaufnahme vorgegangen sein müssen. Die Versuche zeigten bei einzelnen Versuchen um so grösser zu sein. Von Alkali und Pikrotoxin an sich durch Einwirkung von Wasser waren unter Wasser- und Pikrotoxin hervorgegangen. Die Versuche Barth's (3) und die, dass das Pikrotoxin eben so ein Glycosid ist, dass es sich mit Wasser und theilweise verbindet. Nach einem Theile und mit Essigsäureanhydrid Pikrotoxins und seiner Wasserstoffverbindungen möglich. Die Untersuchung gelangen, dass vers

(1) Arch. Pharm. [2] 1848, 1  
2, 449 bis 464, 481 bis 495. — (1

dungen aufgestellt werden dürfen, deren erste das Pikrotoxin und seine Wassercombinationen, deren zweite Oxy-, deren dritte Dioxyverbindungen dieser enthalten u. s. w.

O. Popp (1) hat die Aschenbestandtheile und den Stickstoffgehalt der Samen von *Acacia nilotica* und von *Hibiscus esculentus* in Aegypten bestimmt.

J. E. de Vrij (2) hat vor 20 Jahren in deutschen und englischen Bucheckern verhältnißmäßig viel Mangan gefunden (3).

W. v. Leutner (4) hat die Vanille, die Frucht der *Vanilla planifolia* Andr., untersucht. Nach geschichtlichen und pharmakognostischen Bemerkungen beschreibt Derselbe die chemischen Untersuchungen, welche folgende Bestandtheile in procentischer Zusammensetzung ergaben :

|                                                               |        |
|---------------------------------------------------------------|--------|
| Eigenthümliche aromatische krystallinische Substanz . . . . . | 0.96   |
| Fett, aus Tripalmitin und Tristearin bestehend . . . . .      | 11.87  |
| Harz, in Aether löslich . . . . .                             | 1.63   |
| Harz, in Aether unlöslich, in Alkohol löslich . . . . .       | 2.50   |
| Humussäuren und Proteïnsubstanzen . . . . .                   | 5.28   |
| Gummi . . . . .                                               | 6.60   |
| Zucker . . . . .                                              | 9.98   |
| Cellulose . . . . .                                           | 8.09   |
| Feuchtigkeit . . . . .                                        | 19.90. |

Außerdem enthält die Vanille Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure, Oxalsäure, Weinsteinsäure, Citronensäure und Aepfelsäure. Die trockene Substanz liefert 6 bis 7 Proc. Asche, deren procentische Zusammensetzung v. Leutner mittheilt. — Für die in der Vanille enthaltene krystallisirende Substanz, welche außer der sehr unbedeutenden Reaction gegen Lackmuspapier durchaus keine anderen die Bezeichnung Stokkebye's (5) „Vanillasäure“ rechtferti-

(1) Arch. Pharm. [2] 145, 140. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 1, 583. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1864, 608. — (4) Russ. Zeitschr. Pharm. 10, 641, 675, 706. — (5) Jahresber. f. 1864, 612.

**Vanille.** genden Eigenschaften besitzt und Gobbley'sche Benennung *Va* giebt v. Leutner die Formel mit Kalilauge ging dieselbe unter in *Vanillinsäure*  $C_9H_{10}O_4$  über, kalten erhaltenen gelblichen Masse, in ätherischer Lösung und aus Wasser umkrystallisirt farblose vierseitige bei  $79^\circ$  schwerlich in kaltem Wasser (1), leicht in Aether. Essigs. Bleioxyd, neutralisirt einen weissen in Wasser unlöslichen Silber einen gelblichweissen Niederschlag hervorbrachte keine Trübung hervor; rein gelben Niederschlag; Eisenchlorid eine gelblichviolette Färbung. Analyse des Metalls bestimmt in dem durch geistigen Lösung mit Barytwasser bündelförmig vereinten Nadeln dem durch Neutralisiren mit Ammoniak setzen mit salpeters. Silber erhalten und in dem durch Fällen mit neu erhaltenen *Bleisalz*.

**Wilder Wein.** E. v. Goup-Besanez (2) wilden Weines, Ampelopsis hederaefolia gefunden und neben Kaliumdihydrogenphosphat freier Weinsäure auch Gummi und eine Menge gährungsfähigen Zuckers, oder richtiger als ein Gemenge von Zucker und Weinsäure mit Ueberwiegen der ersteren gefunden.

(1) Als Curiosum sei erwähnt, daß gesättigte Lösung bei  $18^\circ$  auf den 100 Theilen durch das ursprüngliche, auf fünf Theile von Säure zu Wasser 1 : 182.48 in 1 : 1. ch. Ges. Ber. 1871, 905.

E. Reichenbach (1) hat in Maulbeerblättern aus Turkestan durchschnittlich 3.73 Proc. Stickstoff gefunden, also noch mehr als Ihm (2) die Untersuchung der japanesischen und chinesischen Blätter ergeben hatte. — J. v. Liebig (3) knüpft hieran Bemerkungen über Seidenraupenkrankheit und deren, theilweise in mangelhafter Pflege des Maulbeerbaums und ungenügender Bearbeitung und Düngung des Bodens zu suchenden, Ursachen (4).

Maulbeer-  
blätter und  
Seiden-  
raupen.

Nach Ph. Zöller (5) ändert sich die Aschenzusammensetzung der Blätter während ihres Wachstums fortwährend. Mit dem Aelterwerden nehmen die Blätter absolut und relativ an Kali und Phosphorsäure ab, dagegen an Kalk und Kieselsäure zu. Da nun die Güte eines Thee's im umgekehrten Verhältniß zum Alter der Blätter steht, so läßt sich durch die Aschenanalyse die Qualität eines Thee's feststellen. Diese Voraussetzung bestätigte sich durch die Untersuchung einer ausgezeichneten vom Himalaya stammenden Theesorte. Um die Menge von löslichen Bestandtheilen zu erhalten, welche in den wie üblich bereiteten Theeaufguß übergehen, wurden 100 g Thee zuerst mit 3 l kochendem destillirtem Wasser  $\frac{1}{4}$  Stunde übergossen und dann der Blätterrückstand noch einmal mit 3 l kochendem Wasser  $\frac{1}{4}$  Stunde in Berührung gelassen. Durch Eindampfen der Auszüge und Austrocknen des Rückstandes bei 100° wurden 36.26 Proc. Extractmenge gefunden trotz der unvollkommenen Erschöpfung des Thee's. Die näheren Versuchswerthe sind nachstehend zusammengefaßt :

Himalaya-  
thee.

100 Thl. lufttrockener Himalayathee enthielten :

| Wasser | Stickstoff | Thein | Asche |
|--------|------------|-------|-------|
| 4.95   | 5.88       | 4.94  | 5.63. |

- (1) Ann. Chem. Pharm. 158, 92; Dingl. pol. J. 200, 326. —  
 (2) Jahresber. f. 1867, 796. — (3) Ann. Chem. Pharm. 158, 96;  
 Dingl. pol. J. 200, 329. — (4) Vgl. auch Liebig, Jahresber. f. 1867,  
 797. — (5) N. Rep. Pharm. 20, 457; Ann. Chem. Pharm. 158, 180;  
 im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 411; Pharm. J. Trans. 1871, [3] 2, 161.

# Organische

Lufttrockener Thee gab

0° getr. 56

1, bei 100° getr. 58

100 Theile :

Lufttrockener

Thee 1

5.38

5.63

Aschensumme

Theeasche Es

89.22

0.65

6.47

4.24

4.38

xyd 1.08

0.81

14.55

Spur

4.85 \*)

24.80

Abk.:

100 Thl. Theeasch

asche der mit Wasser

asche des Extracts.

*Bestimmung des Theins*

1. Thee fein gepulvert

2. in eine Reineisenschale

3. mit etwas Wasser

4. mit der Schwefelsäure

5. successive mit heissem

6. Wasser über Nacht gest

7. übergossen, den Liebig f

8. übergossen, der mit etw

9. asche der grösste Theil d

glänzenden Nadeln erhalten; der weiter eingedampften Mutterlauge wurde der Rest des Theïns durch Aether entzogen. Himalaya-  
thee.

Aus den mitgetheilten Zahlen ist auch ersichtlich, mit welcher Leichtigkeit ausgezogene Theeblätter von nicht ausgezogenen unterschieden werden können. In ihrer Asche enthalten die ausgezogenen Blätter nur wenig Kali, dagegen viel Kalk (Magnesia und Eisenoxyd) und viel Phosphorsäure. Dieselben können auch nicht mit älteren Theeblättern verwechselt werden, denn in der Asche dieser findet sich neben wenig Kali und viel Kalk nur wenig Phosphorsäure. — Ein hoher Gehalt an Kali und Phosphorsäure und ein gleichzeitig geringer an Kalk läßt nicht nur auf den Jugendzustand der Blätter schließen, sondern auch auf deren hohen Gehalt an in Wasser löslichen Bestandtheilen, an Theïn und an sonstigen Stickstoffkörpern.

N. Günther (1) theilt Bestimmungen über den Alkaloidgehalt verschiedener Theile dieser beiden Pflanzen mit (1). Er giebt die folgende Zusammenstellung : Atropa Bella-  
donna und  
Datura Stra-  
monium,  
Alkaloid-  
gehalt.

**Atropa Belladonna :**

|                 | Angewandte Menge | Alkaloid | Flüssigkeits-<br>gehalt |
|-----------------|------------------|----------|-------------------------|
| Blätter         | 50 g             | 0.1016   | 75.7 Proc.              |
| Stengel         | 50 "             | 0.0211   | 71.1 "                  |
| Reife Früchte   | 50 "             | 0.1064   | 74.6 "                  |
| Samen           | 40 "             | 0.1338   | 13.2 "                  |
| Unreife Früchte | 50 "             | 0.0985   | 79.76 "                 |
| Wurzeln         | 64 "             | 0.0396   | 70.6 "                  |

**Datura Stramonium :**

|         |      |        |            |
|---------|------|--------|------------|
| Samen   | 50 g | 0.1276 | 29.8 Proc. |
| Stengel | 50 " | 0.0092 | 70.8 "     |
| Blätter | 50 " | 0.0384 | 74.9 "     |
| Wurzeln | 34 " | 0.0081 | 63.7 "     |

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 19, 598.

men-  
ter.

E. Bourgoïn und E. Bouché und physiologische Untersuchungen purgirenden Substanzen der Senna gehört nicht zu den Körpern, welchen Bestandtheil besitzen. Sieht geringer Menge vorhandenen *Chryso* hält die Senna noch mindestens zwei die *Cathartinsäure* (2) und einen in *thartin* enthaltenen Körper.

Dragendorff (3) bemerkt in seinem Brief, daß Bourgoïn und Bouché Kubly's „über das wirksame Prinzip Bestandtheile der Senneblätter“ Russ. Zeitschr. Pharm. veröffentlicht nicht in Händen gehabt oder nicht verwendet worden würden sonst den wichtigsten und Er für die Darstellung der Cathartinsäure wässrigen Lösungen derselben bei der Eindampfung, nicht übersehen und gefolgt. Er hat die Darstellung der Cathartinsäure aus den wässrigen Lösungen derselben bei der Eindampfung der wässrigen Senneblätter es ausgeführt haben, eine Zersetzung bedingt. Dieselben würden die Wirkung des nach Lassaigne'schen Vorschrift dargestellten Cathartins von Cathartinsäure und nicht in einer zu untersuchenden Substanz vermuthen.

abht-  
com-  
Natur  
ather-  
m.

E. Bourgoïn (5) hat weiterhin von Lassaigne und Feneulle Senneblättern gezogene und als Cathartin bezeichnete Stoff ein Gemenge von drei verschie-

(1) Bull. soc. chim. [2] 15, 12 bis 18. — (2) Bull. soc. chim. [2] 15, 12 bis 18. — (3) Bull. soc. chim. [2] 15, 12 bis 18. — (4) Jahresber. f. 1866, 705. — (5) Jahresber. f. 1866, 705. — (6) Jahresber. f. 1849, 488.

nämlich von *Chrysophansäure*, von einem rechtsdrehenden *Zucker* und von *Chrysophanin*, einer neuen Substanz. Zu deren directer Darstellung aus den Sennesblättern wird ein sehr concentrirter Auszug derselben von schleimigen Substanzen durch Alkohol befreit, die klare Lösung durch neutrales essigs. Blei gefällt, aus dem Filtrat das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, dann zur Syrupconsistenz verdunstet und der Rückstand mit 90 grädigem Alkohol behandelt. Das darin Unlösliche, welches das Chrysophanin enthält, wird in einer kleinen Menge Wasser gelöst und durch starken Alkohol gefällt. Diefes letztere Verfahren wiederholt man so lange, bis der Alkohol ungefärbt bleibt. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure ist das Chrysophanin rein und weiß. Bourgoïn hat sich ferner überzeugt, daß das sogenannte Cathartin keine Spur der von Dragendorff und Kubly (1) beschriebenen *Cathartinsäure* enthält.

Sennesblät-  
ter : com-  
plexe Natur  
des Cathar-  
tins.

H. Vohl und H. Eulenburg (2) haben Unter- suchungen ausgeführt über die physiologische Wirkung des Tabaks als narcotisches Genußmittel, mit besonderer Berücksichtigung der Bestandtheile des Tabaksrauchs. Nach einem geschichtlichen Ueberblick über chemische Unter- suchungen des Tabaks kommen Dieselben zu dem Schluß, daß man ohne alle Berechtigung die Wirkung des Tabaks beim Rauchen lediglich einem Gehalte an Nicotin im Ta- baksrauche zugeschrieben hat. Von dem im Handel vor- kommenden Tabakspräparaten ist der Nicotingehalt des Rauchtobaks nicht zu bezweifeln. Nach dem verhältniß- mäßig geringen Nicotingehalt des *Schnupftabaks* und den verschwindend kleinen Mengen von Nicotin in den stärkeren *Kautabaken* können sich beim Gebrauche dieser Tabaks- sorten keine Krankheitserscheinungen ausbilden, welche

Tabak.

(1) Jahresber. f. 1866, 705. — (2) Arch. Pharm. [2] 147, 180 bis 167.



**Tabak.** mit einer Nicotinvergiftung Aehnliche  
 mischen Untersuchung der beim *V*  
 beziehungsweise beim *Tabakraucher*  
 mischen Verbindungen wurde ein  
 cotingehalt angewandt. Das Rauch  
 Aspiratore bewirkt und der Rauch z  
 Kalilauge und alsdann durch verdü  
 saugt. In der Kalilauge wurden  
*Schwefelwasserstoff*, ferner *Essig-*,  
*Butter-*, *Baldrian-* und *Carbolsäure*  
 Anwesenheit von Capron-, Capry  
 Die butterartig erstarrte ölige Mass  
 Kalilauge angesammelt hatte, lief  
 zuerst überdestillirende *Kohlenwasse*  
*reihe*, unter welchen Benzol selbst  
 höherer Temperatur ging eine erst  
 welche nach dem Auspressen und  
 stallisiren aus Aether perlmuttergli  
 Schmelzpunkt 64 bis 65° und von 1  
 das Quecksilber darstellte und der  
 mensetzung wie Pikrinsäure-Verbind  
 Identität mit dem von K n a u s s entde  
 untersuchten und später von Fri  
 stimmten *Kohlenwasserstoff*  $C_{12}H_{18}$   
 verdünnten Schwefelsäure, welche  
 hatte, wurde die ganze Reihe der *F*  
*Pyridinbasen* erhalten, welche der  
 sind, nämlich *Pyridin*  $C_5H_5N$ , *P*  
 $C_7H_9N$ , *Collidin*  $C_8H_{11}N$ , *Parvolin*  $C_9$   
*Rubidin*  $C_{11}H_{17}N$  und wahrschein  
 Der größte Theil der im Tabakra  
 besteht aus Collidin, wenn der T  
 Cigarren geraucht wird und beson

die Identität des *Collidins* mit der von Baeyer (1) nach der Darstellungsweise *Aldehydin* genannten Base. Obgleich bei der Untersuchung der Basen des Tabaksrauchs die größte Vorsicht angewendet wurde, so konnte doch • *keine Spur von Nicotin* nachgewiesen werden. Es gehören die im Tabaksrauche vorhandenen flüchtigen Basen, mit Ausnahme von *Ammoniak* und Spuren von Aethylamin, sämtlich zur Picolin- beziehungsweise Pyridinreihe; vielleicht sind auch noch außerdem die *Pyrrholbasen* vertreten. In den nicht verdichtbaren Gasen des Tabaksrauchs wurden außer *Sauerstoff* und *Stickstoff* noch *Sumpfgas* und *Kohlenoxyd* in sehr wechselnden und geringen Mengen angetroffen. — Die Thatsache, daß man sehr starken Tabak zu Cigarren verwenden kann, welchen man aus Pfeifen kaum rauchen könnte, erklärt sich aus dem reichlichen Auftreten des höchst flüchtigen und betäubenden Pyridins beim *Pfeifenrauchen*, wohingegen beim *Cigarrenrauchen* wenig Pyridin, aber viel Collidin sich erzeugt. Ueberhaupt treten beim Pfeifenrauchen die flüchtigen Basen in verhältnismässig größerer Menge auf. — Zur Ermittlung der physiologischen Wirkung der im Tabaksrauche enthaltenen Basen haben Eulenburg und Vohl an Tauben und Kaninchen Versuche angestellt über die Wirkung der leichtflüchtigen wie der schwerflüchtigen aus dem Tabaksrauche erhaltenen Picolin- beziehungsweise Pyridinbasen, über die Wirkung der aus *Taraxacum officinale*, sowie der aus Weidenholz und aus *Datura Stramonium* dargestellten Pyridinbasen. Aus denselben geht hervor, daß alle *Picolinbasen* sehr *giftig* sind und sich nur durch die Schnelligkeit und Intensität ihrer Wirkung unterscheiden. Reines *Nicotin* wirkt furchtbar heftig und fast ebenso blitzähnlich schnell wie Blausäure. — Die beobachteten Vergiftungen durch den Tabaksschmergel, welcher sich auch in geringem

(1) Jahresber. f. 1868, 728.

Grade an dem durch den Speichel  
ende ausbilden kann, sind nicht da  
Nicotin, sondern an Picolin- beziehung  
bedingt.

Opium.

P. O. Reveil (1) leitet Unter  
Opium ein durch geschichtliche Beme  
in das sagenhafte Alterthum zurückg  
Wiedergabe von Versuchsergebnissen  
wonach man in Frankreich Opium v  
halt bis zu 18 Proc. (3) erhalten kann  
mit dem ausländischen von derselbe  
kommen übereinstimmt. Zur *Prüfung*  
Reveil das Verfahren von Guiller  
maisen ab : 20 g zerschnittenes Op  
Minuten lang in einem Porcellanmörs  
käuflchem Alkohol macerirt und m  
durch feine Leinwand demselben Ver  
zur vollständigen Erschöpfung unter  
Viertel der vereinigten Lösungen w  
moniakflüssigkeit aus einer getheilte  
zur Bläuung von Lackmuspapier un  
fachen Ammoniakmenge der Rest d  
gegossen, 48 Stunden stehen gelasse  
destillirtem Wasser ausgewaschen bis  
schmacklos durchläuft. Der getrock  
Niederschlag giebt an siedenden Alk  
Narcotin ab und es bleibt ein Rück  
Hauptsache nach aus basischen Kali  
beiden beim Erkalten auskrystallisirt  
trocknet und gewogen und beim  
Zwanzigstel-Potaschelösung bleibt da  
rück, dessen Gewicht von dem vorhin

(1) Monit. scientif. 1871, 113, 313 bis  
l'Académie impériale de médecine 113. — (3)  
rescher. f. 1847 u. 1848, 622. — (4) Jahresber

um dasjenige des *Morphins* zu erhalten. — Schließlich bespricht Reveil das Opiumessen und -rauchen sowie die Verbrennungsproducte des Opiums unter denselben Bedingungen, unter denen man es raucht, und ist der Meinung, daß das Kohlenoxyd einen großen Antheil hat an den durch Opiumrauchen hervorgerufenen Zufällen.

Opium

J. S. Ward (1) fand in einem Opium vom Südosten der Colonie Victoria 9 Proc. Morphinum, 4 Proc. Narcotin, 6 Proc. Mekonsäure.

W. Skey (2) hat in der sehr bitteren Rinde von *Coprosma grandifolia* überhaupt keine Alkaloide und insbesondere keine der Chinagruppe in bemerkenswerther Menge auffinden können. Eine Abkochung von 200 g der gepulverten Rinde mit schwacher Salzsäure auf  $\frac{1}{2}$  Unze eingedampft und filtrirt, gab keine Niederschläge mit Sulfo-cyanquecksilber oder -zink oder mit Gerbsäure.

*Coprosma grandifolia.*

Von J. Jobst (3) sind Analysen javanischer Chinarinden mitgetheilt worden. Die Bezeichnung ist die der holländischen Maatschappy. *Nr. I T. P. Java Königs-Chinarinde.* Summe der Alkaloide 3.2 Proc., darunter viel Conchinin und Cinchonin, dagegen nur eine Spur von Chinin, kein Chinidin. (Gunning fand 3.5 Proc. in Aether lösliches Alkaloid [worin viel Chinidin] und 2 Proc. in Aether unlösliches Alkaloid). *Nr. II und III T. P. Java Königs-Chinarinde.* Summe der Alkaloide 3.5 Proc., dabei 1.7 Chinin, etwas Chinidin, Conchinin, Cinchonin (nach Gunning 2.1 Proc. in Aether lösliches Alkaloid mit wenig Chinidin und 1.3 Proc. in Aether unlösliches). *Nr. IV.* Summe 1.9 Proc., nämlich 0.5 Proc. Chinin, Cinchonin, Chinidin, Conchinin (Gunning 1.5 Proc. in Aether lösliches, wenig Chinidin enthaltendes Alkaloid und 1 Proc. in Aether unlösliches). *Braune Java-Rinde.* Summe 1.2 Proc., haupt-

Javanische Chinarinden, Alkaloidgehalt.

(1) Pharm. J. Trans. [8] 1, 548. — (2) Chem. News 23, 18; Pharm. J. Trans. [8] 1, 628. — (3) N. Jahrb. Pharm. 34, 18; N. Rep. Pharm. 19, 341.

lich Chinidin (Gunning 1.1 Proc. in Aether lösliches 0.9 Proc. in Aether unlösliches Alkaloid).

In einem Nachtrage zu dieser Mittheilung führt Hen- (1) einige Analysen über die Vertheilung der Alkaloide der Stamm- und Wurzelrinde an: „De Vrij fand in der Stammrinde von *Cinchona Pahudiana* How. 1.27, in der Wurzelrinde 2.82 Proc. Alkaloide; im Stamm Cinchonin

Cinchonidin, dagegen kein Chinin, in der Wurzelrinde 1.1 Proc. Chinin. Die Stammrinde einer 2jährigen Pflanze enthielt 0.09 Proc. Alkaloide, darunter kein Chinin, die Rinde der Wurzelfasern 2 Proc. Alkaloide (neben Cinchonin und Cinchonidin 1.6 Proc. Chinin). Die Wurzel war über 2 Jahre alt. Stämme sollen nach De Vrij nicht nur zur Darstellung von Alkaloiden dienen können. — Ward fand, daß der Chiningehalt in der Wurzel bedeutend geringer ist, als in den Stammrinden.“

Nach O. Hesse (2) kann die Grahe'sche (3) Reaction fernerhin nicht dazu dienen, um danach die ächten Rinden von den falschen zu unterscheiden, sondern in einer Rinde das Vorkommen der eigentlichen Chinalkaloide festzustellen. Eine wiederholt im englischen und deutschen Markte angetroffene falsche Rinde, welche Hesse in Uebereinstimmung mit Flückiger wegen ihrer schönen braunen Farbe *China cuprea* nennt, besteht die Grahe'sche Prüfung. Zwei Proben aus verschiedenen Be- quellen ergaben folgende Procentgehalte an wasser- löslichen Alkaloiden:

|                            |      |       |
|----------------------------|------|-------|
| Chinin . . . . .           | 1.20 | 1.26  |
| Conchinin . . . . .        | 0.46 | 0.28  |
| Cinchonin . . . . .        | 0.22 | 0.24  |
| Amorphe Basen *) . . . . . | 0.37 | 0.34  |
| Summe der Alkaloide        | 2.25 | 2.12. |

\*) Diese amorphe Partie scheint mit Chinoidin identisch zu sein.

(1) N. Rep. Pharm. 1870, 656. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, im Ausg. Bull. soc. chim. [2] 1871, 873; Chem. Centr. 1871, 760.  
 3) Jahresber. f. 1858, 631; f. 1859, 543.

Demnach stellt die *China cuprea* eine falsche Chinarinde dar, die doch den wichtigsten Bestandtheil der ächten Chinarinden, nämlich das Chinin, in nicht unerheblichen Mengen enthält. Chinidin und Paricin haben sich bis jetzt in der *China cuprea* nicht vorgefunden.

L. de Koninck und P. Marquart (1) erklären, daß sämtliche Eigenschaften, welche Sie (2) von dem Bryonin und dessen Derivaten beschrieben hatten, wörtlich auf das Nitronaphtalin und dessen Derivate zu übertragen sind. Ein damals in der Marquart'schen Fabrik thätiger Chemiker hatte Ihnen versichert, das Ihnen übergebene Präparat direct aus der Wurzel von *Bryonia dioica* erhalten zu haben.

Bryonin,  
Nitronaphtalin.

C. O. Harz (3) hat Untersuchungen über die Alkohol- und Milchsäuregährung veröffentlicht. Die geschichtliche Einleitung schließt mit der Bemerkung, Chemiker und Botaniker seien heute wenigstens darüber einig, daß Gährungserscheinungen nur durch lebende Organismen bewerkstelligt werden könnten, wenn auch die Frage über das Wie noch verschieden beantwortet werde. Harz theilt dann Beobachtungen über Gährung und Fermente sowie Zellenentwicklung mit und nach Beschreibung von Versuchen über die Bierhefe und ihre Assimilationsproducte definirt er die *alkoholische Gährung* als einen durch die Assimilationsthätigkeit der Hefe bedingten physikalisch-chemischen Vorgang, bei dem die Hefezellmembran den in wässriger Lösung befindlichen Zucker assimilire; während nun die in jeder Hefezelle entstehenden und heranwachsen-

Gährung  
und Hefe.  
Gährung.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 921; Bull. soc. chim. [2] 16, 42.  
— (2) Jahresber. f. 1870, 875. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 20, 392 bis 428, 481 bis 512.

[illegible]

nen Säure gebildet worden. Solche Gährproducte würden Gährung.  
als indirecte, die Gallussäuregährung und ähnliche selbst  
aber als Pseudogährungen zu bezeichnen sein.

Pasteur (1) hält der Abhandlung v. Liebig's (2)  
gegenüber Seine (3) Anschauungen über Alkoholgährung  
und Essiggährung und die strenge Genauigkeit der den-  
selben zu Grunde liegenden Versuche aufrecht. Gährende  
Media habe Er durch Zusammenbringen von nur drei Ar-  
ten von Substanzen erzeugt: nämlich eines gährungsfähigen  
Körpers, passend gewählter Mineralsalze und von Ferment-  
keimen. Bringt man z. B. zu einer sehr reinen Lösung  
von krystallisirtem Kalklactat die Phosphate von Ammo-  
niak, Magnesia und Kali nebst geringen Mengen von Am-  
moniaksulfat und endlich die Vibrionenkeime oder die aus-  
gebildeten Vibrionen, so ist in einigen Tagen das Lactat  
vollständig verschwunden und es hat sich eine endlose  
Menge neuer Vibrionen gebildet. So lange noch Kalklactat  
vorhanden ist vermehren sich die Vibrionen und bewegen  
sich in der Flüssigkeit. Ist das Lactat ganz zersetzt, so  
fallen die Vibrionen wie Cadaver auf den Boden des Ge-  
fäßes. Ferner gebe es nirgends einen Tropfen in Be-  
rührung mit Luft sauer gewordenen Weines ohne vorgän-  
gige Anwesenheit von *Mycoderma aceti*. Pasteur macht  
sich anheischig, in Gegenwart von Liebig und eines oder  
mehrerer von Letzterem zu wählender Academiemitglieder  
mit von Liebig zu liefernden Substanzen die beiden von  
Letzterem bestrittenen Grundversuche zu wiederholen, näm-  
lich in einem mineralischen Medium so viel Bierhefe zu  
bereiten als Liebig vernünftigerweise verlangen könne,  
oder einige Pfunde Vibrionenfleisch aus krystallisirbaren  
mineralischen Bestandtheilen und der gährungsfähigen or-  
ganischen Substanz darzustellen und ferner auf den Buchen-

(1) Compt. rend. 72, 1419; Instit. 1871, 198. — (2) Jahresber. f.  
1870, 888. — (3) Jahresber. f. 1860, 108, 514; f. 1861, 159, 726; f.  
1862, 475; f. 1863, 578.



olzepänen einer von Liebig erwähnten Münchener Fabrik die Gegenwart von *Mycoderma aceti* nach.

Fremy (1) nimmt an den Ausführungen Veranlassung zu der Erklärung, daß Er heute von ihm vor 30 Jahren ausgesprochenen Meinung die Erzeugung der Fermente beibehalte. Pasteur läßt in Seiner Antwort die Behauptungen von Fremy durchaus irrig, wonach Casein bald Alkohol- und Milchsäureferment, bald Buttersäureferment werde, wonach bei der Weinbildung es der Traubenscheider in Berührung mit Luft die Hefekörnchen bei einer späteren Gelegenheit erbiethet sich Fremy zu beweisen, daß natürlicher Traubensaft in Abwesenheit von Luft, welche ihrer Keime beraubt ist, dennoch organisirte Hefe entstehen lassen kann. Pasteur ist auch sei im Grunde identisch mit den schon von Pasteur (4) über Blut und Harn ausgeführten.

A. Trecul (5) macht darauf aufmerksam, daß er schon früher die Bacterien mit der *Milchsäure* Pasteur's identificirt habe. Dieser Schluss sei bestätigt worden durch H. Hoffmann (7) in Seiner vor der Academie preisgekrönten Untersuchung, daß die Milchsäurebildung den Bacterien zugeschrieben werden müsse. Er weiche aber darin von Hoffmann ab, in dem er diese die Bacterien als durch die Luft oder durch andere Substanzen eingeführt betrachte, während Pasteur gebildet erachte durch die Veränderung der Substanz in der von ihm angewandten Bierwaasser. Den Beobachtungen von Trecul besteht folgende Umwandlungen: es verwandelt sich Eiweiß in Milchsäure durch Bacterien oder unmittelbar in Alkoholhefe oder

(1) Compt. rend. 33, 1424. — (2) Compt. rend. 33, 1461. — (4) Jahresber. f. 1863, 581. — (5) Compt. rend. 33, 1453 bis 1460. — (6) Compt. rend. 1868, 7. — (7) Ann. sc. nat. 1869, [5] 111, 61.

derma; *Bakterien* in Milchsäurehefe unter Verlust der Bewegungsfähigkeit; Milchsäurehefe in Alkoholhefe; diese in *Mycoderma cerevisiae*; endlich letzteres in *Penicillium*. Trecul sucht diese Behauptung kurz zu rechtfertigen.

H. Hoffmann (1) hält die beiden Fermentreihen *Hefe* und *Bakterien* streng auseinander, erkennt für beide einen spontanen Ursprung nicht an, erklärt die Hefeformen als Abkömmlinge von Schimmeln (*Mucor* und anderen) und bestreitet gegen Pasteur ihre spezifische Natur, indem Er das Specifische der Gährungsformen in dem Medium, in den äusseren Verhältnissen sucht. So könne derselbe Pilz Alkohol- und Essigsäurebildung induciren je nach den Umständen (bleibende Berührung mit Luft oder Abschluss derselben durch Versenkung des Ferments in die Flüssigkeit). Er giebt ferner an, dass diejenigen *Bakterien*, welche die Milch sauer machen, formell nicht unterschieden werden können von denjenigen, welche weiterhin die käsige Fäulnis der Milch unter Ammoniakentwicklung begleiten und veranlassen.

Nach Untersuchungen von A. Béchamp (2) sind die Mikrocymen unter günstigen Verhältnissen die Urheber für die *Bakterien* und die Zellen und verwandelte sich auch umgekehrt eine Fermentzelle in Mikrocymen und *Bakterien*, indem die Hefe sich selbst resorbire und zu Mikrocymen zurückführe, die hierauf ihrerseits in Vibrionen, *Bakterien* u. s. w. umschlagen. Wenn hiernach wirklich die in Mikrocymen und *Bakterien* zurückgeführte Bierhefe aufhöre Alkoholferment zu sein, um Milchsäureferment, Buttersäureferment u. s. w. zu werden, so beruhe die Eigenschaft, ein Ferment dieser oder jener Art zu sein, nicht auf der eigentlichen Substanz des Ferments, sondern auf seiner Organisation, auf seiner Structur.

(1) In der zuletzt angeführten Abhandlung, deren Original mit Abbildungen sich findet in *Botanische Zeitung* 1869, April. — (2) *Ann. chim. phys.* [4] 23, 443.

Alkohol-  
gährung.

Dubrunfant (1) hat Mittheilungen über Gährung und Alkoholferment, sowie über Ammoniak während der Alkoholgährung gemacht. Erste sich Bemerkungen von Chevreul.

Nach Is. Pierre (3) ist bei der mit ratur thätigeren und rascheren Gährung höheren, Butyl- und Amyl-, Alkoholen in Folge dessen die Aethylalkoholausbeute geringer wird. Bei möglichst niedriger Temperatur Butyl- und Amylalkohol, aber es kann noch entstehen, welcher bei der Prüfung wie rechnet wird. Auch ist zur Erklärung Alkoholausbeute der Wasserausscheidung höheren Alkohole Rechnung zu tragen:

Neue Gäh-  
rungstheorie.

A. Petit (4) stellt folgende neue Gährungstheorie auf. In einer Zuckerlösung wird bei Gegenwart von Wasser zersetzt. Der Sauerstoff wenigstens für einen Moment, mit der Zuckerlösung in Berührung. Der Wasserstoff bildet im Anfang mit einem Molekül Zucker den Alkohol und 1 Aeq. Wasserstoff im Endzustand, welches von Neuem ein Molekül Zucker zersetzt. Diese Reactionen, wie die Bildung von  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 4 \text{H} = 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , beschränken die unbegrenzte Wirkung des Wasserstoffs. Der Sauerstoff den Anstoß zur Zersetzung gibt, gehe daraus hervor, daß zwei Gährungsperioden, von denen die eine 1 Proc. schwerer

(1) Compt. rend. 33, 200, 263, 459. — (2) Compt. rend. 33, 817; im Ausz. Chem. (3) Compt. rend. 33, 267; Chem. Soc. J. [2] 9, 1871, 542; Pharm. J. Trans. [3] 3, 409.

hält, gleichviel Kohlensäure entwickeln, obwohl der Sauerstoff zur Umwandlung von Sulfit in Sulfat gedient hat.

Aus Untersuchungen von A. Mayer (1) über die alkoholische Gährung und die Ernährung des Bierhefepilzes, über welche zum Theil schon früher (2) berichtet wurde, sei noch folgende verallgemeinernde Bemerkung bezüglich des ursächlichen Zusammenhangs zwischen Zuckerzerfall und Hefesprossung hervorgehoben: Auch bei der Neubildung der Hefe ist der Proceß der Ablagerung der Cellulose der neu entstehenden Sprossungen aus einem zuckerhaltigen Protoplasma unabänderlich an einen andern chemischen Vorgang geknüpft, der aber diesmal nicht in einer vollständigen Verbrennung eines andern Theils der organischen Substanz des Zellsafts, sondern in einer inneren Spaltung eines andern Theils des Zuckers des Zellsafts in niedriger und höher oxydirte Producte besteht, bei der aber gleichfalls, wie bei jener Verbrennung, chemische Spannkkräfte verloren gehen. Durch die gemachte Verallgemeinerung, wonach einem jeden Organismus zum Vollzug seiner Lebenserscheinungen chemische Spannkkräfte zur Verfügung stehen müssen, und es ein wesentliches Merkmal jener bestimmten Lebenserscheinungen ist, daß solche chemischen Spannkkräfte dabei in die Form von Wärme oder mechanische Bewegung übergehen, wird also eine einzelne, für sich räthselhafte Naturerscheinung zwanglos einer bekannten Klasse von Erscheinungen eingereiht, für welche die chemischen Spannkkräfte in der Affinität von Sauerstoff zur organischen Substanz bestehen.

Alkoholische  
Gährung und  
Ernährung  
des Bierhefe-  
pilzes.

H. Rheineck (3) ist durch die Abhandlung von Mayer veranlaßt worden, Seine schon vor 3 Jahren an A. Strecker brieflich mitgetheilte Ansicht zu veröffent-

(1) Pogg. Ann. **143**, 293 bis 305; Dingl. pol. J. **301**, 69; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 538. — (2) Jahresber. f. 1869, 1092. — (3) Dingl. pol. J. **303**, 282.

en, daß die  
 e nur indire  
 O. Loew  
 ts bei der  
 angegeben,  
 Buttersäure  
 ken, der A  
 us geschlos  
 eferment le  
 hefezelle.  
 hefe durch  
 tet werden  
 einfach zu  
 elben im V  
 aus der  
 hamp wil  
 nden haben  
 n Loew's  
 ern der K  
 Unwirksam  
 letzteren d  
 ken Phenol  
 igere Absc  
 nicht etwa  
 Grund, wa  
 iger leicht  
 Phenol Ma  
 ausgesetzt  
 durch Kr  
 dliche Wirl  
 ersäuregähr

1) Chem. New  
 . 1871, 841.

A. B é c h a m p (1) hat die Asche der Hefe analysirt. <sup>Hefenasche.</sup> Behufs des leichteren Weisbrennens wurde die trockene Substanz mit einer titrirten Lösung von salpeters. Wismuthoxyd befeuchtet, in gelinder Wärme getrocknet und allmähig schärfer erhitzt. Bei zu befürchtender Bildung von reducirtem Wismuth wurde mit Salpetersäure befeuchtet und zur Zerstörung des Wismuthnitrats abermals erwärmt. Von der gewogenen Asche wurde das Gewicht des Wismuthoxyds abgezogen, die Asche in Salzsäure gelöst, da eine Chlorbestimmung nicht beabsichtigt war, das Wismuth durch Schwefelwasserstoff gefällt und die Flüssigkeit analysirt. Nachstehende Zahlenergebnisse der Aschenanalysen beziehen sich auf 140 g Hefenteig, welchen 30·8 g bei 100° getrockneter Hefe entsprachen:

|                             | Wässrige<br>Hefenaus-<br>kochung | Unlöslicher<br>Hefe-<br>rückstand | Summe<br>beider<br>Theile | Auf 100 Thle<br>Asche<br>berechnet |
|-----------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|------------------------------------|
| Schwefelsäure $\text{SO}_3$ | 0·113 g                          | 0·042 g                           | 0·155 g                   | 5·665                              |
| Phosphorsäure $\text{PO}_5$ | 1·090                            | 0·430                             | 1·520                     | 55·628                             |
| Kali KO                     | 0·785                            |                                   | 0·785                     | 28·691                             |
| Natron NaO                  | 0·022                            |                                   | 0·022                     | 0·804                              |
| Kalk                        | 0·012                            | 0·032                             | 0·044                     | 1·608                              |
| Magnesia                    | 0·1882                           |                                   | 0·1882                    | 6·878                              |
| Eisenoxyd                   | 0·023                            |                                   | 0·023                     | 0·840                              |
| Thonerde                    | Spuren                           |                                   |                           | nicht best.                        |
| Kieselsäure                 | Spuren                           |                                   |                           | nicht best.                        |
|                             | 2·2332                           | 0·504                             | 2·7372                    | 100·114.                           |

Bei einer Controlbestimmung mit 70 g derselben Hefe, welche 15·4 g Trockensubstanz entsprachen, wurde gefunden: Gesammtaschenmenge 1·366 g, Schwefelsäure 0·0780 g = 5·71 Proc., Phosphorsäure 0·7698 g = 56·34 Proc., Magnesia 0·0950 g = 6·94 Proc.

(1) Compt. rend. 73, 337; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 585, 542.

gel (1) hat  
des Bieres d  
n, welches id

asiwetz un  
(4) kürzlich  
te in fltr si  
h auf die P  
her zu besch  
Wasser auf  
war eine vol  
ächsten, die  
ls schon bek  
Zustande an  
ntfernt. Da  
nach der V  
wurde eine  
enge verwen  
; frisch darge  
nach dem V

*Leguminin*  
; Erbsen. D  
rachtet, wei  
Resultat ei  
ersuchen war  
Brom und  
u dem Ende

p. Pharm. 30,  
(3) Wien. Acad  
159, 304; in  
10, 348. — (4)

50 g Trockensubstanz entsprachen, mit 0.5 l Wasser und <sup>Proteinstoffe.</sup> 50 g Brom in Champagnerflaschen im Wasserbade erhitzt. Der Verschluss der Flaschen bestand in einem in geeigneter Weise mit Draht festgehaltenen Kautschukstopfen, durch dessen Durchbohrung ein in eine lange zugeschmolzene Spitze ausgezogenes Glasröhrchen ging. Waren die ersten eingebrachten Brommengen verschwunden, so wurde nach Abkühlung der Flaschen die Spitze des Glasröhrchens vor der Lampe aufgeweicht, dann frisches Brom zugesetzt, die Spitze wieder zugeschmolzen, weiter erhitzt, und diese Behandlung mit Brom fortgesetzt, bis schliesslich keine Einwirkung mehr erfolgte. Der Druck in den Flaschen ist nach den ersten Behandlungen mit Brom unbedeutend, später etwas gröfser; es entweicht hauptsächlich *Kohlensäure*. Bei allen Proteinstoffen blieb nach dieser Behandlung ein niemals erheblicher unlöslicher, weiterer Einwirkung des Broms widerstehender Rückstand A, in dem oft Krystalle zu erkennen waren. A ist braun, manchmal flockig, meistens pflasterartig zäh. Flockige Rückstände sind der Menge nach sehr gering, enthalten wenig Krystalle, lösen sich theilweise in Alkohol während *humöse Substanz* zurückbleibt, die in Alkalien mit brauner Farbe löslich, durch Säure wieder fällbar, stickstofffrei aber noch etwas bromhaltig ist. Pflasterartige Rückstände lösen sich in warmem Alkohol; der unlösliche Theil besteht aus *Bromanil* und pulveriger humöser Substanz; die alkoholische Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine harzartige, in Alkalien lösliche Masse; kocht man diese mit schwach alkalischem Wasser am Rückflusskühler, so entweicht Ammoniak und im Kühlrohre verdichten sich kleine Mengen eines in Nadeln krystallisirenden, in heifsem Weingeist löslichen Körpers von der Zusammensetzung der *Tribromamidobenzoësäure*. Der Rückstand enthält kleine Mengen einer pechartigen Substanz und eine dickliche, ranzig riechende, in Wasser wenig lösliche Säure, vermuthlich *Capronsäure*. Das Destillat des Flascheninhalts bestand aus etwas saurem



ser und aus einer  
 altenden Flüssigke  
 eilen verflüchtigen  
 Adeln erstarrenden  
 en gleichenden, üb  
 z. Der von dem  
 trirte Destillations  
 ttelt, nach dessen  
 gem, zu Thränen  
 schon nach wenige  
 o ansetzte und Oxa  
 auch ein Gemisch  
 ielt. Die von dem  
 wurde auf 70 bis  
 Silberoxyd bis zu  
 lichster Vermeidun  
 anfangs fallende N  
 er etwas Silberph  
 ellem Abfiltriren  
 wefelsilber gefällt u  
 entriert. In der n  
 d durch neutrales I  
 bedeutender bräu  
 n kleinen Mengen  
*lensäure* und etwas E  
 entsteht durch ba  
 össerer Niederschlag  
 ein wenig löslic  
 erschufs des letzter  
*Phosphorsäure* und  
 isomeren Säure, v  
 sein scheint. (A  
 sen (1) aus Leg

1) Jahresber. f. 1869,

Casein, Eiweiß und Vitellin erhalten.) Das durch Schwefelwasserstoff entbleite und auf dem Wasserbade zur dünnen Syrupconsistenz eingedampfte Filtrat gab an der Oberfläche brüchige milchweiße Häute und in der Flüssigkeit krümelige Ausscheidungen von *Leucin*. Die abgepresste dicke Lauge wird durch absoluten Alkohol in einen löslichen und einen unlöslichen Theil zerlegt. Bei Destillation des filtrirten Alkohols bleibt ein nicht sehr reichlicher Rückstand, der bald feine nadelförmige Krystalle von *Leucinimid* absetzt. Das in Alkohol Unlösliche erwies sich als etwas veränderte, löslich gewordene, halb umgesetzte Proteinsubstanz, wie *Peptone*, woraus durch neue Bromirung u. s. w. alle schon beschriebenen Producte mit Ausnahme des löslichen Rückstandes A wieder erhalten werden konnten, so daß demnach jeder der untersuchten Proteinkörper sich gänzlich ohne Rest zersetzen ließ. — Nach den bei Behandlung der Zuckerarten (1) sich bildenden Säuren: Gluconsäure, Lactonsäure, Glycolsäure haben Hlasiwetz und Habermann vergeblich gesucht, aber gefunden, daß z. B. die *Gluconsäure* bei weiterer Behandlung mit Brom, Wasser und Silberoxyd fast geradeauf zerlegt wird in Kohlensäure, Bromoform, Bromessigsäure und Oxalsäure. — Niemals wurde Tyrosin gefunden; allein da nach Städeler (2) das *Tyrosin* durch Chlor völlig in Chloranil und Chloraceton verwandelt wird, so ist kein Zweifel, daß das Brom in der nämlichen Weise wirkt und das erhaltene Bromanil sowie auch die Tribromamidobenzoësäure aus derselben Quelle stammt, aus welcher sonst Tyrosin hervorgeht.

H. Lissagaray (3) will Krystalle von Eiweiß durch Verdunstung nach vorheriger Lösung in Salzsäure erhalten haben.

Eiweiß-  
krystalle.

(1) Jahresber. f. 1870, 840. — (2) Jahresber. f. 1860, 578. —  
(3) Monit. scientif. 1871, 12, 125.

O. Loew (1), hat einige Abkömmlinge beschrieben, die noch in nächster Beziehung zu 30 g reines fein zerriebenes Albumen Portionen unter Umschütteln mit einem gehaltenes Gemisch von 90 ccm reines Wasser und 270 ccm concentrirter Schwefelsäure löste sich allmählig zu einer wässrigen Lösung ohne Entwicklung brauner Dämpfe. Nach ungefähr 10 Stunden wurde das 15-fache Volum Wasser gegossen, die flockigen Körper abfiltrirt, anhaltend mit Wasser gewaschen, dann bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und später die ganz lufttrocknen Körper völlig von Feuchtigkeit befreit. Das erhaltene gelbe Pulver von schwach bitterem Geschmack ist in Wasser, Alkohol und verdünnter Salzsäure löslich in verdünnten Alkalien unlöslich, wird durch Säuren wieder fällbar. Eine große Menge Alkalien sowie Erwärmen bewirkt keine Färbung. Das Salz ist nach den ausgeführten Analysen



Das Nitroproduct wurde in einer nicht oxydierenden Säure gelöst, verdünnt und lang mit Wasserstoff behandelt. Dann wurde das Gemisch erwärmt bis kein Geruch nach Nitrobenzol mehr wahrnehmbar war, wurde das Gemisch abfiltrirt und durch Essigsäure gefällt, der Niederschlag gefällt, abfiltrirt, wieder gewaschen, zuletzt mit Alkohol gewaschen und bei 100° völlig von Feuchtigkeit befreit.

1) J. pr. Chem. [2] 3, 180; Am. Chem. Soc. News 33, 254; im kurz. Auss. Bull. soc.

tene bräunlichgelbe Pulver ist nach den analytischen Bestimmungen : Albuminabkömmlinge.



Dieselbe ist von fadem Geschmack, löslich in verdünnten Alkalien, concentrirtere wirken zersetzend besonders beim Erwärmen unter starker Ammoniakentwicklung. In Ammoniak schwillt sie erst gelatinös auf, bevor sie sich löst. Salpetersäure löst sie unter Entwicklung rother Dämpfe. Verdünnte Säuren lösen den Körper nicht, wohl aber concentrirte Salzsäure. Das Millon'sche Reagens erzeugt keine den Albuminaten ähnliche Reaction. — Loew hat auch die Albuminsulfonsäure dargestellt. Zu 20 g fein zerriebenem Albumin wurden 300 g concentrirte Schwefelsäure unter immerwährendem Rühren in einer Reibschale allmählig gemischt. Nach eintägigem Stehen in einem verschlossenen Gefäße wurde die gelatinöse Masse mit Wasser anhaltend durchgearbeitet, die erhaltene weißse flockige Substanz mit warmem Wasser und Alkohol behandelt, in verdünnter Natronlauge gelöst, aus dem Filtrat durch Essigsäure in schwachem Ueberschuß gefällt und mit Wasser und Alkohol gewaschen. Das so erkaltete weißse, geruch- und geschmacklose Pulver ist unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in alkalischen Flüssigkeiten, durch welche es zuerst gelatinös aufschwillt, in Ammoniak löst es sich nur äußerst langsam und diese Lösung wird durch Chlorbaryum gefällt. Die Analysen deuten auf :



Nach vorwiegend mikroskopischen Beobachtungen von J. Goodman (1) geht Eiweiß bei Berührung mit Wasser schon in kurzer Zeit in Blutfibrin über. Eiweiß in Fibrin.

(1) Rep. Br. Ass. 1871, 72 (2. Abth.).



Zur Darstellung des Glycogens kocht E. Brücke (1) die thierischen Substanzen mit Wasser aus und fügt zu dem erkalteten Filtrat, um die stickstoffhaltigen Substanzen vollständiger auszuschcheiden, abwechselnd *Jodquecksilberkalium* und Chlorwasserstoffsäure, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Zu dem Filtrate fügt man nur so viel Weingeist, daß das Glycogen sich reichlich ausscheidet, wäscht dasselbe anfangs mit 60 bis 61-volumprocentigem Alkohol, dem man bei quantitativen Versuchen Eisessig zugesetzt hat, dann mit 95-procentigem und zieht es zur völligen Reinigung noch mit Aether aus. Das reine unveränderte Glycogen färbte sich mit Jodlösung stets roth, nicht braun, auch Kochen mit Kali änderte hieran nichts. Das Absorptionsspectrum des Jodglycogens zeigt keine Streifen, sondern eine allgemeine Absorption, die im Roth am schwächsten ist. Brücke bestätigt, daß das reine Leberglycogen die Polarisationssebene nach rechts dreht. Die Lösungen des Glycogens sind in hohem Grade geeignet, die Farben trüber Medien zu demonstrieren. Sie geben sowohl das Blau des auffallenden als auch das Gelb und Roth der durchfallenden Lichts sehr schön. Aus dem Verhalten des Glycogens beim Auflösen und Wiederausfällen schließt Brücke, daß diese Vorgänge nur im Aufquellen und Wiederverschrumpfen kleiner Klümpchen bestehen, welche ihren Zusammenhang, ihre Eigenschaft als feste Theile niemals aufgeben, wie schon das Opalisiren selbst verdünnter Lösungen und das aus ihrem Innern zerstreute polarisirte Licht zeige. Die durch das Aufquellen hinreichend weich und schlüpfrig gewordenen Klümpchen winden sich durch die Maschen des Filtrums hindurch, wie ja auch ganze Blutkörperchen durchs Filtrum gehen können.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 68, 214; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 599.



H. Weidel (1) hat aus dem Fleischextract eine neue Basis, das Carnin  $C_7H_8N_4O_3$ , dargestellt. Eine Lösung von ächt amerikanischem Fleischextract in 6 bis 7 Th. warmem Wasser wird mit concentrirtem Barytwasser unter Vermeidung eines Ueberschusses ausgefällt, und die durch ein leinenes Tuch gelaufene Flüssigkeit nach dem Abkühlen durch basisch-essigs. Blei völlig ausgefällt, der lichtbraune Niederschlag gut abgepresst und wiederholt mit wenig Wasser ausgekocht, das noch siedend heiße Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und die Flüssigkeit auf ein kleines Volum eingedampft. Scheidet sich schon jetzt ein Krystallschlamm von Carnin aus, so trennt man diesen von der Flüssigkeit. Diese wird mit salpeters. Silber gefällt, der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen, durch Digestion mit Ammoniak vom Chlorsilber befreit und nach dem Waschen mit Wasser in heißem Wasser durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das sich nach dem Eindunsten abscheidende Carnin wird durch Thierkohle entfärbt, was nicht ohne Verlust ausführbar ist, worauf es in kreide-weißen Drusen und krümeligen Gruppen mikroskopischer unregelmäßiger Krystalle zu etwa 1 Proc. des Extracts erhalten wird. Das Carnin löst sich sehr schwer in kaltem, leicht in siedendem Wasser, nicht in Alkohol und Aether, reagirt neutral und ist von bitterlichem Nachgeschmack. Neutrales essigs. Blei bewirkt keine Fällung, basisches giebt einen weißen flockigen Niederschlag, der sich in heißem Wasser völlig löst, aber nicht bei Gegenwart von neutralem essigs. Blei entsteht. Die lufttrockene Substanz hat die Formel  $C_7H_8N_4O_3 + H_2O$ , das Krystallwasser wurde bei 100 und 110° entfernt. Die Carninformel unterscheidet sich von derjenigen des Theobromins  $C_7H_8N_4O_2$  durch den Mehrgehalt eines Atoms Sauerstoff. — Löst man

Carnin aus  
Fleisch-  
extract.

(1) Ann. Chem. Pharm. **150**, 353; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 436; Bull. soc. chim. [2] **10**, 178; Zeitschr. Chem. 1871, 307.



— Carnin in warmer starker Salzsäure  
 Erkalten hübsche glasglänzende N  
 $C_7H_4N_4O_2, HCl$  ab, die sich am  
 zunächst als Schlamm absetzen un  
 Nadeln verwandeln. Die Lösung  
 Salzsäure wird beim Kochen unt  
 brauner Flocken ganz zersetzt. —  
 chlorid  $C_7H_4N_4O_2, HCl, PtCl_2$  sch  
 einer mit Platinchlorid versetzten L  
 ab als feines sandiges goldgelbes  
 petera. Silber giebt in Carninlösung  
 Niederschlag, der sich weder in Sa  
 moniak merklich auflöst. Nach  
 Trocknen bei  $100^\circ$  hat man die  
*Carnin-Silberverbindung*  $2(C_7H_4Ag$   
 concentrirte Jodwasserstoffsäure wi  
 bromin reducirt, auch verträgt e  
 mit concentrirtem Barytwasser. —  
 sowie durch Salpetersäure wird da  
 geführt. Setzt man zu einer bei  
 einen kleinen Ueberschuss von I  
 ein, so scheiden sich beim Erka  
 Nadeln von *bromwasserstoffs. Sar*  
 und die concentrirte Lösung setzt  
 von Aetzlauge ein weißes Krystalln  
 ab. Erhitzt man Carnin mit ge  
 bis die anfangs ziemlich heftige R  
 läßt die etwas verdünnte Lösung  
 ziemlich große, wohl ausgebildete,  
 dende Krystalle von *salpeters. S*  
 in der Mutterlauge fand sich etw  
 kleine Menge eines undentlich kry  
 pers. Vom Carnin unterscheidet  
 einen Mindergehalt von  $C_2H_4O_2$ ; i  
 das essigs. Salz des Sarkins, da e  
 und durch Barytwasser nicht zerse

lung in Sarkin scheint zu erfolgen nach  $C_7H_8N_4O_3 + Br_2 = C_5H_4N_4O, HBr + CH_3Br + CO_2$ ; Monobromessigsäure wurde unter den Zersetzungsproducten nicht gefunden. Sarkin konnte von Weidel in dem Fleischextract in irgend erheblicher Menge nicht aufgefunden werden; Derselbe läßt es dahingestellt, ob das bisher vorgefundene ein Zersetzungsproduct des Carnins ist. — Nachdem Weidel noch zwei Structurformeln für das Carnin aufgestellt hat, theilt Derselbe einige Ermittlungen von Brücke über die physiologischen Wirkungen des Carnins mit, wonach ein bestimmter Schluß noch nicht gestattet ist, sondern die Anstellung von Versuchen mit reichlichem Materiale in größerer Ausdehnung nothwendig ist.

Bezüglich anderer Bestandtheile des Fleischextracts fügt Weidel noch folgende Bemerkungen zu: Bei dem obigen Darstellungsverfahren des Carnins enthält der Barytniederschlag hauptsächlich Phosphorsäure und Schwefelsäure. Der in heißem Wasser ungelöste Theil des Bleiniederschlags enthält Inosit, wenig Milchsäure, etwas *Bernsteinsäure* und extractartige Substanzen, aus denen keine Inosinsäure gewonnen werden konnte. Das Filtrat vom Bleiniederschlag giebt beim Eindampfen noch eine krystallinische, fast nur milchs. Blei darstellende Verbindung. Die Flüssigkeit läßt nach dem Entbleien und Eindampfen Kreatin und wenig Kreatinin anschießen, in der dicklichen Mutterlauge bleiben leimartige und dextrinartige Substanzen. Sarkin konnte in irgend erheblicher Menge in dem Fleischextract nicht aufgefunden werden und Weidel läßt es dahingestellt, ob das bisher vorgefundene ein Zersetzungsproduct des Carnins ist.

Fleischextractbestandtheile.

Nach Untersuchungen von J. Nowak (1) über den Stickstoffgehalt des Fleisches liefert die Will-Varrentrapp'sche Methode stets weniger Stickstoff als die Ver-

Fleisch, Stickstoffgehalt.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 64, 359 bis 376.

brennung mit Kupferoxyd, indem Stande ist allen Stickstoff in Am Die den richtigen Ausdruck für Fleisch gebenden Kupferoxydanal eine Mittelzahl für den Stickstoff anzustellen. Denn es zeigen die zogenen Bestimmungen des Rindf des Pferdefleisches 3.63 bis 4.02 je nach den verschiedenen Mu Proc.; Menschenfleisch enthielt n

Stickstoffaus-  
scheidung.

J. Seegen (2) behandelt di stoffs der im Körper zersetzten nicht überzeugt von dem durch V lich mit ihm an Hunden ausgef nen Schluss, daß die gesamn durch die Nieren stattfinde; au fundene Deficit nicht auf einen beziehen. Nach weiteren Versuc die Wasserausfuhr durch die Ni fuhr keinen sehr bemerkenswei Bei gesteigerter Wasserzufuhr eingeführten Wassers nahezu g leert. Die Wasserausfuhr durch der Wassereinfuhr unabhängig. grad der Luft kann auch Wasse Haut und Lunge in den Organi herigen Untersuchungen über U Thierorganismus und Stickstoffau Irrthum, daß das Einnahmebud sehen wurde und die ganze Sor Ausgabebudgets zugewendet wu Nowak (4) nachgewiesene sch

(1) Vgl. das entsprechende Ver  
— (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 61  
Centr. 1871, 89. — (3) Vgl. Jahresber  
Jahresber. S. 847.

des Fleisches erklärt zum grofsen Theile die Unterschiede in den Ausscheidungsziffern, er erklärt vorzüglich das bis dahin unerklärliche zeitweilig auftretende Plus in der Stickstoffausfuhr.

Versuche an Ziegen von Stohmann, R. Frühling und A. Rost (1) über den Umsatz der Eiweifsstoffe in dem Körper des Wiederkäuers haben folgende Hauptresultate ergeben: 1) Die gesammte Menge des in dem Körper im Stoffwechsel zerfallenen Eiweiffes erscheint in seinen Oxydationsproducten in den flüssigen und festen Entleerungen. 2) Der Eiweifsumsatz ist abhängig von der Menge des im Körper vorhandenen Circulationseiweiffes. 3) Größere Wasseraufnahme steigert den Stickstoffumsatz (2). 4) Bei wechselnden Eiweifsmengen im Futter gleicht sich der Stickstoffumsatz sehr rasch aus. 5) Bei ungenügenden Eiweifsmengen im Futter wird der Körper eiweifsärmer. 6) Bedeutende Lebendgewichtsvermehrung fand statt, wenn neben genügenden Mengen von Eiweifs größere Mengen von stickstofffreien Stoffen gegeben werden. — In Bezug auf den Umsatz der Eiweifsstoffe bestehe also zwischen Fleisch- und Pflanzenfresser keine andere Verschiedenheit, als daß bei letzterem ein Theil des Stickstoffs den Körper in Form von Hippursäure verläßt.

Eiweifsumsatz.

W. Henneberg, L. Schulze, M. Märker und L. Busse (3) haben Versuche über den Stoffwechsel des volljährigen Schafes bei Beharrungsfutter angestellt. Die größere Kohlensäureausgabe bei Tage ist durch die Vertheilung des Futters auf die beiden Tageshälften bedingt, bei vorwiegender Fütterung in der Nacht wurde während dieser mehr Kohlensäure ausgeschieden. Die Wasserperpiration überwog ebenfalls in derjenigen Tageshälfte, in

Stoffwechsel.

(1) Chem. Centr. 1871, 847 aus Landw. Vers.-St. 12, 396; Zeitschr. f. Biologie 6, 204. — (2) Vgl. den vorhergehenden Artikel. — (3) Chem. Centr. 1871, 848 aus Landw. Vers.-St. 12, 461; Centrbl. med. Wissensch. 6, 353, 369.

• das Thier vorwiegend (1) die wesentliche Ausscheidung von Harnstoff oder von Wasserstoffgas, die Aufnahme von atmosphärischem Sauerstoff aus der Thiere und dessen Verwertung in von Respirationsproducten. Diese Vorgänge gingen nicht gleichen Schritt mit der Nahrungsaufnahme, so dass der eine Vorgang zeitweilig vor dem andern dahinter zurückblieb und eine Ungleichung stattfand (1). Bei Beobachtung des Futters, unter Beibehaltung der Fütterung vereinzelter Tage sank die Excretion von Harnstoff und Wasserdampfausscheidung und zwar war die Abnahme an Futtertagen benachbart mit der Abnahme an den Tagen, als in der davon entfernten Zeit die Aufnahme der Stoffeinnahme nur  $\frac{1}{6}$  der Stoffabgabe nahezu die Hälfte der verschiedenen Mineralien im Harn wiederaustraten aus der Nahrung entsprach im Großen und Ganzen ihren Löslichkeits- und Diffusionsverhältnissen (2) hat Beobachtung während des Hungerns an einem Mädchen angestellt, welches eine Mischung von 3 Th. 1. und 1 Th. 2. erhielt wurde. Nach denselben Verhältnissen Flüssigkeiten wasserärmer gegeben und Harnstoffausscheidung beobachtet wonach selbst unter den Umständen der Körper nicht mit der Regelmäßigkeit; verbraucht der hungernde

Vgl. Jahresber. f. 1866, 723 bis 724.  
1.) 33, 429 bis 436; im Ausz. Cl.

pers lebende Organismus  $\frac{1}{6}$  der Eiweissstoffe, welche der normal ernährte Mensch umsetzt. Nach Vermehrung der Nahrungseinfuhr wurde das Plus an Stickstoff im Körper aufgespeichert, das Plus der gesteigerten Wasserzufuhr mit dem Harn wieder ausgeschieden.

M e l s e n s (1) hat beobachtet, daß das *Kaliumjodat* bei seinem Durchgang durch den thierischen Organismus zu *Kaliumjodid* reducirt wird. *Kaliumjodid* ist an sich ein unschädliches Arzneimittel, während *Kaliumjodat* als ein wahres Gift betrachtet werden muß.

Verhalten  
von  
 $KJ\Theta_3$   
im Thieror-  
ganismus.

W. M a r c e t (2) hat Untersuchungen angestellt über die Constitution des Bluts und die Ernährung des Muskelgewebes.

Blut und  
Muskel-  
gewebe.

D u m a s (3) hat die Constitution von Milch und Blut besprochen aus Anlaß der durch die Belagerung von Paris hervorgerufenen Nothstände.

Blut und  
Milch.

G. K ü h n (4) hat in Gemeinschaft mit A. H a a s e und H. B a e s e c k e Versuche angestellt über den Einfluß der Ernährung auf die Milchproduction des Rindes. Die Vermehrung des Futtereiweisses sowohl als des Futterfettes führte eine Vermehrung des Milchertrags herbei bis zu einem von der GröÙe der Mehrzufuhr beziehungsweise der Individualität bedingten Höhepunkte. Die geringen bis jetzt als Folge von Nahrungswechsel bei Kühen nachgewiesenen Verschiebungen in dem gegenseitigen Verhältnisse der einzelnen werthbestimmenden Bestandtheile der Milch sind unerheblich für den Landwirth, der zwischen den Racen und weitergehend zwischen den Individuen seine Auswahl zu treffen hat.

Milch-  
production.

(1) Instit. 1871, 145. — (2) Compt. rend. 73, 771; Chem. News 22, 229; Am. Chemist [2] 2, 10; Chem. Centr. 1871, 378. — (3) N. Arch. ph. nat. 41, 105; Ann. chim. phys. [4] 22, 445; Phil. Mag. [4] 43, 129; Monit. scientif. 1871, 13, 778; Am. Chemist [2] 2, 148. — (4) Chem. Centr. 1871, 102 bis 108.

Jach E. Pollacci (1) ereier stets Mangan, we ndtheil des Organismus l. Bellini (2) beweist im Magensaft dadurch, von Haloïdsäuren zerl stoffsäuren wie z. B. M als Blausäure erhalten des vergifteten Thier bwesenheit von Schwef ur Hebung von Verdau Zeit verschiedene Peps amen, wie Pepsin-Essen i, -Liqueur. Diese kä virksame Verdauungsfir er concentrirtem Zustan den Magen der Schwein chafe, da die in der en Labdrüsen den pepi rn. Von der Wirksam ich leicht überzeugen Reagensglas, welches Blutfibrin bringt, das aufgelöst wird. E. Sc g des flüssigen Pepsin meln verhindert ohne gvermögens für coagu ntchieden gegen die aupt alkoholhaltiger F E. Heintz (5) geleg ener Sorten des käuf

Deutsch. ch. Ges. Ber. 187  
 2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1  
 187, 544. — (4) Arch. P  
 [2] 140, 130.

mit Wein versetzte Pepsinlösung nach Versuchen des Letzteren fast ohne Wirkung ist, weshalb Dieser auch Pepsin nehmenden Patienten vom Weingenuss während der Mahlzeit abräth.

Sertoli (1) hat beobachtet, daß der Harn von Menschen, Pferden und Hunden mit Zink und Salzsäure Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Die hiernach sich ergebende Anwesenheit eines Körpers, in welchem der Schwefel nicht als Sulfat vorhanden ist, hat W. Loebisch (2) bestätigt gefunden dadurch, daß von einem mit Salzsäure ausgefallten Harn gesunder Menschen eine zuvor mit Kaliumchlorat und Salzsäure oxydirte Portion mehr Schwefelsäure ergab und daß der vom Schwefelsäureniederschlag der nicht oxydirten Portion abfiltrirte Harn durch Behandeln mit Kaliumchlorat noch Schwefelsäure lieferte. Die Isolirung des schwefelhaltigen Körpers gelang auch Loebisch noch nicht.

Schwefelhaltiger Körper des Harns.

Th. Simon und F. Wibel (3) haben im Harn eines Trichinenkranken *Fleischmilchsäure* gefunden.

Fleischmilchsäure im Harn.

E. Reichardt (4) theilt eine Untersuchung von Blut und Harn eines an Leukämie Erkrankten mit.

Blut und Harn bei Leukämie.

E. Matthieu und V. Urbain (5) haben den Einfluß verschiedener Umstände auf den Gasgehalt des arteriellen Bluts untersucht und die den jeweiligen Gehalt von 20 cbcm Blut an Sauerstoff und an Kohlensäure ausdrückenden Versuchswerthe mitgetheilt. Durch *Blutverluste* tritt eine Verminderung des Sauerstoffgehalts ein, die ihren Grund hat in dem Verluste an Blutkörperchen und vorzüglich aber in der Verminderung des Blutdrucks, in Folge wovon die Blutgeschwindigkeit beschleunigt

Blutgase.

(1) Sull' esistenza di uno speciale corpo solforato nell' orina, Gazz. med. ital. lomb. 1869. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 63, 488; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 599. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 139. — (4) Arch. Pharm. [2] 145, 142; Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Nat. 6. — (5) Compt. rend. 73, 216; Chem. Centr. 1871, 518.



Respiration langsamer wie  
 Aderlass ist der Einfluss d  
 den Einfluss des *Gefäßes*  
 in gleich starken Arterien  
 vergleicht man aber Arterie  
 man immer mehr Sauerstoff  
 des stärkeren Gefäßes.  
 Bluts in den kleinen Ar  
 it ab, indem die suspendirt  
 Sauerstoffträger fungiren, il  
 leicht ändern können als d  
 deshalb in verhältnißmäßig  
 Gefäßes in sich abzweig  
 n. — Der Einfluss der *auß*  
 r Weise, daß das arteriell  
 enthält als im Sommer,  
 id der Thiere mit constante  
 Verluste erklärt, indem mi  
 t bei niedriger Lufttemperat  
 organische Verbrennung :  
*Atmosphärendruck* enthält  
 f und Kohlensäure als bei  
 . E. von Gorup-Besane  
 beschriebene Darstellungswe  
 von Strecker (2) und vo  
 nen den Vorzug der größt  
 . Ausführung und der besse  
 wie sie aus der Blase komm  
 zur Trockne verdunstet, d  
 em Weingeist ausgezogen  
 ighenfalls mit Wasser noch

m. Chem. Pharm. 1857, 286 ;  
 ann. Bull. soc. chim. [2] 185, 29  
 17. — (3) Handb. der physiolog.  
 19.

mit Kalkmilch gelinde erwärmt, wobei sich der größte Theil des Pigments an Kalk gebunden niederschlägt, und filtrirt. Das meist nur schwach weingelb gefärbte Filtrat versetzt man nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure bis zur bleibenden Trübung (jeder Ueberschuß ist zu vermeiden). Nach wenigen Stunden ist die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von Glycocholsäure erstarrt, zuweilen aber auch hat sich eine ölige dickliche Masse am Boden des Gefäßes abgeschieden, die sich nach mehreren Tagen bis Wochen in Krystalle von Glycocholsäure verwandelt. Man wäscht die Krystalle auf einem Filter mit kaltem Wasser, presst sie stark aus, löst sie abermals in viel Kalkwasser und versetzt wieder mit verdünnter Schwefelsäure bis zur bleibenden Trübung, wo dann die Glycocholsäure in blendend weißen feinen Nadeln völlig rein herausfällt. Hoppe-Seyler krystallisirt die Säure um durch Verdunsten der alkoholischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Gorup-Besanez konnte so, wie auch Strecker, stets nur eine harzige Masse erhalten.

Glycochol-  
säure,  
Darstellung.

E. von Gorup-Besanez (1) hat Beiträge zur Kenntniß der Cholsäure (2) geliefert. 1) *Einwirkung von Phosphorchlorür auf Cholsäure*. In Phosphorchlorür löst sich Cholsäure unter mäßiger Wärmeentbindung und reichlicher Salzsäureentwicklung allmählig auf. Beim Vermischen der dicklichen Flüssigkeit mit Wasser fällt eine weiße harzartige Masse heraus, die zur Reinigung wiederholt bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgekocht, dann mehrmals in warmer Sodalösung gelöst und durch Salzsäure wieder abgeschieden wurde. Bei beiden Operationen entwickelte sich ein an Phosphorwasserstoff er-

Cholsäure.

(1) Ann. Chem. Pharm. 157, 282; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 215; Bull. soc. chim. [2] 15, 297. — (2) Gorup-Besanez gebraucht die Bezeichnung „Cholsäure“, welche in den seitherigen Jahresberichten mit „Glycocholsäure“ zusammenfällt, während die von Gorup-Besanez unter Cholsäure verstandene Säure als „Cholalsäure“ bezeichnet ist.

ler Geruch. Die durch Beh-  
gereinigte Substanz erwies si-  
che phosphorhaltige Säure.

geruchloses weißes stäubendes  
starklichtbrechender Körnchen  
hem Geschmack. Sie ist unlös-  
dem Wasser, löslich in Alkohol  
löslich in Aether. Beim Erhit-  
st sie, bräunt sich und verbrennt  
weißer Dämpfe mit grünlicher  
einer von Phosphorsäure stark

Mit Zucker und Schwefelsäure  
fer'sche Gallenreaction. Die A-  
nd der Formel  $C_{72}H_{114}P_2O_{16}$ ,  
ach folgender Formelgleichung



aber bieten die Eigenschaften  
ie für ihre Reinheit, auch gelan-  
rystallisirbarer oder gut charak-  
beim Behandeln von *Cholesterin*  
en phosphorhaltige neutrale, sel-  
, die in Wasser stärkmehlartig an-  
g von schmelzendem *Aetkali* auf-  
nach G. C. Lehmann (1) Pal-  
Essigsäure und Ameisensäure e-  
iez konnte nur *Propionsäure* an-

H. Rosshirt, der diese V-  
; von Gorup-Besanez wieder-  
rgebnisse und fand übereinstim-  
n großer Theil der Cholalsäure  
amorphes braunes, beim Erkalte-  
arakteren des *Dyslysins* verwa-

sich gegen chemische Agentien außerordentlich indifferent verhält.

Schäfer (1) hat das Vorkommen leimgebender Substanz in den Tunicaten beobachtet. Chondrigen.

Nach M. Maisch (2) ist Leim in einer reichlichen Menge von Glycerin bei gewöhnlicher Temperatur löslich. Bei fortgesetzter Digestion löst sich Leim vollständig in Glycerin und die Lösung gelatinirt beim Abkühlen, welches Verhalten in der Medicin angewendet werden könnte, um Vehikel für alle Arzneien von unangenehmem Geschmack zu erhalten. Leim, Löslichkeit in Glycerin.

P. Champion (3) hat durch Einwirkung von Alkalien auf Seide und auf Wolle zwei neue organische Säuren erhalten. Mit Alkohol, Aether und siedender Essigsäure gereinigte Seide wurde mit concentrirtem Barytwasser gekocht, aus dem Filtrat der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt und die abfiltrirte Lösung durch salpeters. Blei gefällt. Der reichliche Niederschlag wurde gewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Lösung hinterließ beim Verdunsten die *Sericinsäure*  $C_{30}H_{30}N_4O_{14}$  als eine durchscheinende, schwach gelbe, nicht krystallisirbare Masse; sie ist zerfließlich, löslich in Alkohol und in Essigsäure. Das *Barymsalz*  $C_{30}H_{29}N_4O_{14}Ba$  zeigt die nämlichen Eigenschaften und lieferte mit *Bleisalzen* einen in ihrem Ueberschuß in der Wärme leicht löslichen Niederschlag  $C_{30}H_{28}N_4O_{14}Pb_4$ . Man erhält die *Sericinsäure* auch durch Behandlung der Seide mit Kali- oder Natronlauge und Fällen der mit Essigsäure genau neutralisirten Lösung durch salpeters. Blei. — Bei gleicher Behandlung von Wolle erhält man eine ähnliche Säure, die *Lanugininsäure*  $C_{38}H_{30}N_5O_{20}$ ; *Barymsalz*  $C_{38}H_{29}N_5O_{20}Ba$ ; *Bleisalz*  $C_{38}H_{29}N_5O_{20}Pb$ . Sericinsäure und Lanugininsäure.

(1) Ann. Chem. Pharm. 160, 380. — (2) Arch. Pharm. [2] 146, 187. — (3) Compt. rend. 72, 380; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 350; Bull. soc. chim. [2] 15, 285.



rein dargestellt, sind vollkommen farblos, prachtvoll seide-<sup>Melolonthin.</sup> glänzend, geruch- und geschmacklos, hart, knirschen zwischen den Zähnen, verlieren bei 100° nichts an Gewicht, lösen sich in kaltem Wasser schwer, leichter in warmem, sehr wenig in Weingeist, gar nicht in absolutem Alkohol und Aether, dagegen leicht in Kali, Natron, kohlens. Natron, kohlens. Ammoniak, Weinsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und in Wasser, dem man nur einige Tropfen Ammoniak zugesetzt hat, aus welcher letzterer Lösung der Körper beim allmäligen Verdunsten des Ammoniaks in größeren tafelförmigen rhombischen Formen auskrystallisiert; die wässrige Lösung wirkt nicht auf Pflanzenfarben. Das Melolonthin hat die Formel  $C_5H_{12}N_2SO_8$ . Aus 30 Pfund Maikäfer wurden nur 1.56 g gewonnen.

A. J. van Rossum (1) hat die Flüssigkeit der Cim-<sup>Cimex-Larven.</sup> bex-Larven von Erlenblättern und von Birkenblättern untersucht. Nach ihren Reactionen ist dieselbe eine ziemlich concentrirte Lösung einer Proteinsubstanz, welche die größte Aehnlichkeit mit Albumin zeigt; auch liefert sie nach Entfernung des Proteinstoffs eine Spur weißer Asche.

G. Lebon (2) hat Xanthin in einem Harnsteine<sup>Xanthin in Harnsteinen.</sup> nachgewiesen. Dieser bestand aus einer oberflächlichen 1 mm dicken Schicht von phosphors. Kalk gemischt mit phosphors. Ammoniak-Magnesia, einer eben so dünnen Schicht von oxals. Kalk und endlich einer dritten, die Hauptmasse des Steins bildenden Lage von Xanthin mit wenig harns. Kalk, welche amorph und zimmtbraun ist und durch Reiben mit einem harten Körper Wachsglanz annimmt. Die Auflösung in kochender Salzsäure lieferte bei

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 428. — (2) Compt. rend. 72, 47; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 519.

mer Verdunstung prächtige  
 Harnstoff-Xanthin in hexagonalen  
 unlöslich ist, so enthielt das F  
 die successive Einwirkung  
 Harniak eine gelbe Färbung lie  
 bei Gegenwart von Harnsäure  
 lge von Murexidbildung verde  
 . F. Stark (1) fand in ein  
 ren Darmstein eines Pferdes  
 Harniak-Magnesia, (13.59 Magn  
 Phosphorsäure, 36.7 Wasser),  
 rde, 1.03 Eisenoxyd, 0.36 N  
 0.02 Kohlensäure, 0.47 Sch  
 . 0.5 Chlornatrium, 4.69 org  
 er enthielt 98.23 Proc. phospho  
 organische Substanz, 0.04 Kiese  
 ). Popp (2) hat die Excreme  
 europäischen Fledermaus (Rh  
 ucht. Dieselben bestehen  
 chen, dunkelbraunen, offenbar  
 llenden Körnern, gemengt m  
 i des Harns namentlich mit  
 ten keine Spur Harnstoff, wi  
 scher Fledermäuse nach Pop  
 ischem Harnstoff bestehen, auc  
 Oxalsäure. Kalte Natronlau  
 Harniakentwicklung eine braun  
 Bei 100° getrocknet gaben s  
 interließen beim Verbrennen  
 d Kali, Natron, Kalk, Magne  
 sfelsäure, Kieselsäure und 36 .

Chem. Centr. 1871, 360 aus C  
 1. Chem. Pharm. 1868, 115; im  
 Bull. soc. chim. [3] 1868, 173. — (8)

Gorup-Besanez (E. v.) (1) fand in den beiden Lungen einer Arbeiterin mit Englischroth 21 bis 22 g *Eisenoxyd* und in den beiden Lungen eines dem Staub der zur Bereitung des Ultramarins dienenden Mischung ausgesetzten Arbeiters 29.9 g *Thon* und *Sand*. Enormer  
Thongehalt  
einer Lunge.

(1) Ann. Chem. Pharm. 153, 287; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 215.





## Analytisc

---

R. Fresenius (1) richtet seine Aufmerksamkeit an die moderne Chemie, indem er die vielen neuen Entdeckungen der vielen neuen modernen Lehrbüchern zusammenfasst, die Eigenschaften, die die Reactionen sorgfältig mittheilt. Es werde sich zu befremdende Frage, die im wasserfreien sauren Kaliumpyrosulfat) enthaltene Chromsäure von der im wasserfreien sauren Kaliumsulfat) (dem Kaliumchromat) im neutralen chroms. Kali (dem Kaliumdichromat) nur von Vertretern der Chemie werden konnten.

F. Jean (2) empfiehlt es, das Löthrohrreagens. M

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871. 421.

eine Phosphorsalzperle und glüht darin in der Reductionsflamme die zu untersuchende Substanz, bis die Perle klar geworden ist. Hierauf bringt man dazu etwas getrocknetes und gepulvertes Mehrfach-Schwefelnatrium und schmilzt wieder in der Reductionsflamme. Bildet die zu prüfende Substanz eine Sulfosäure, so entsteht dabei ein lösliches Sulfosalz und man erhält eine klare Perle, im andern Fall, bei Blei z. B., erhält man eine undurchsichtige Perle.

Schwefel-  
natrium als  
Löthrohr-  
reagens.

Beim Glühen von Eisen, Blei, Wismuth, Nickel, Kobalt, Palladium, Thallium, Silber, Kupfer, Uran u. s. w. mit Borax und Schwefelnatrium erhält man schwarze oder braune undurchsichtige Perlen, beim Glühen von Zink eine weisse undurchsichtige Perle, bei Cadmium ist dieselbe in der Hitze roth und undurchsichtig, in der Kälte schön gelb, bei Mangan schmutzig kastanienbraun, Platin und Gold liefern durchsichtige braungelbe Perlen, Zinn eine undurchsichtige hellbraungelbe, Chrom eine grüne, Arsenik und Antimon farblose durchsichtige, Vanadin und Iridium blutrothe durchsichtige Perlen. Zur Erzielung guter Resultate muß ein kleiner Ueberschuß von Schwefelnatrium angewendet und die Perle nur in der Reductionsflamme geglüht werden.

Nach A. Béchamp (1) liegt der Grund der schweren Veraschbarkeit vieler Stoffe, so z. B. der Bierhefe, in der leichten Schmelzbarkeit der Asche, verursacht durch eine große Menge freier Phosphorsäure. Er wendet zur Einäscherung eine titrirte Lösung von Wismuthnitrat an. Die zu veraschende Substanz wird in gehörig vertheiltem Zustande mit einem bekannten Volum dieser Lösung imprägnirt. Nachdem die Mischung getrocknet ist, wird zur Einäscherung geschritten, was leicht in einer Porcellanschale von gutem Porcellan mit Hülfe einer einfachen Gas- oder Spirituslampe geschehen kann. Die Einäscherung soll

Einäscherung  
mit Wismuth-  
nitrat.

(1) Compt. rend. 72, 337; Bull. soc. chim. [2] 16, 262.

heraus-  
misch-  
mit. selten mehr als eine Stunde  
Gramme Asche zu liefern. Di  
mit Salpetersäure oder, wenn  
dünnter Salzsäure, worin sich  
lösen soll. Die kalte Lösung  
Wismuths mit Schwefelwassers  
muth befreite Flüssigkeit kan  
Sollen die Phosphate bestimmt  
mit sehr verdünnter Salpetersä  
bekanntlich Wismuthphosphat  
kann die Einäscherung bei d  
Sauerstoffstrom vorgenommen  
thigenfalls die bei der Einäs  
aufsammeln kann, so wie  
bei der Veräscherung verflücht  
werden die Analysen der Asch  
angeführt (1).

elektro-  
lytisch-  
Strom  
anwen-  
dung  
bestim-  
mender  
alle. Lecoq de Boisbaudra  
über die Anwendbarkeit des  
Trennung und Bestimmung ei  
wendung eines entsprechend  
sauren Lösung gelingt es auf  
leicht reducibaren Metalle von  
baren zu trennen und so zwei  
Gruppen zu erhalten. Zu der  
Kobalt, Nickel, Zink und die  
talle, zu der zweiten die lei  
nämlich, die schon durch Zin  
elektrolytischen Trennung von  
ducirbarkeit ziemlich die glei  
Cadmium, fand Derselbe dafs e  
Strom anzuwenden, der mäßig  
zu verhindern, dafs mehr wie S

(1) Vgl. S. 885. — (2) Compt. r

barem Metall mit reducirt werden. Man erhält so eine erste Abscheidung, die alles leicht reducirbare Metall, nebst Spuren des weniger leicht reducirbaren enthält. Entfernt man nun die Salzlösung und ersetzt man dieselbe durch salzfreie verdünnte Säure und kehrt man den Strom während einiger Augenblicke um, so gehen die Metalle wieder in Lösung, worauf man den ursprünglichen Strom wieder herstellt. Das schwerer reducirbare Metall bleibt nun ganz in Lösung. Nöthigenfalls kann diese Manipulation wiederholt werden. Man kann übrigens nicht nur die Stromstärke variiren, sondern ebenfalls die Lösung. Für die angewandten durch Zink reducirbaren Metalle wurde eine schwefelsaure Lösung benutzt; für Kobalt, Nickel, Zink wurde Uebersättigung der Lösung durch Ammoniak vorgezogen, indem dann diese Metalle in leicht zu waschender Form erhalten werden. Eisen konnte bis jetzt auf diese Weise nicht bestimmt werden, weil dasselbe immer oxydhaltig ausfiel.

Der elektrische Strom zur Trennung und Bestimmung einiger Metalle.

C. E. Munroe (1) wendet in Fällen, in denen Niederschläge bei der Gewichtsbestimmung nicht gegläht werden dürfen, statt der bei 100° getrockneten Papierfilter, Hohlkegel von sehr leichtem porösem gebranntem Thon an. Dieselben müssen vor der Anwendung mit Salzsäure und Wasser gut ausgewaschen, hierauf bei irgend welcher Temperatur getrocknet werden. Zum Filtriren mit denselben wird über den Rand eines gewöhnlichen Glastrichters ein Stückchen Gummischlauch gezogen, so daß ein Theil desselben noch über den Trichterrand hinausragt. Dieser Theil spannt sich in der Art, daß er in der oberen Trichteröffnung einen Ring bildet, in welchen der Hohlkegel gesteckt wird, worauf man den Trichter mit der Bunsen'schen Pumpe in Verbindung setzt. War der Kegel befeuchtet,

Thonfilter.

(1) Chem. News **24**, 77; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 279 (Corresp.); Ann. Chem. Pharm. **159**, 274.

so schließt der Gumm wirkt und die Flüssigl durch. Die Beleganaly Antimons und Arsens arseniger Säure benutzt Thonfilter lassen sich v Papierfilter in jedem Fa wendbar zum Trocknen Flüssigkeiten, ja in vie

- T. M. Chatard (1 tigen Niederschläge auf ausgewaschen werden k die klar überstehende l dann den Niederschlag kommenen Trockne ei staubigen Pulver gewor ist dann sehr leicht und bei Eisenoxyd, Thoner der Theorie überein.

- H. Kämmerer (2 Bedingungen, unter de niedergeschlagen wird, vollständig gefällt und mangansaure oxydirt w Ausfällung des Mangan nach Zusatz eines Ueb von Alkohol zu erwärn sehr leicht, durch di einer Pipette die Fäll der Flüssigkeit zu ve Nickels neben Kobalt bei Anwendung von a

(1) Deutsch. ch. Ges. B 1, 417; Chem. News 34, 2 Zeitschr. Chem. 1871, 444

Chlorwasser häufig nicht gut; das Bromwasser dagegen Anwendung des Broms zur Analyse. versagt seinen Dienst niemals.

P. Waage (1) glaubt in dem Brom ein Oxydationsmittel gefunden zu haben, welches frei ist von den meisten bei der Salpetersäure, dem chlors. Kali und dem Chlor bestehenden Mängeln und Ungelegenheiten und deswegen eine sehr allgemeine Anwendung in der qualitativen sowie in der quantitativen Analyse zu erhalten verdiene. Derselbe wendet das Brom vornehmlich in drei Formen an, entweder als freies Brom, als Bromwasser oder als Brom in concentrirter Salzsäure. Am vortheilhaftesten hat er das Brom dem Schwefel, dem Schwefelwasserstoff und den Schwefelmetallen gegenüber angewendet. Da Brom aus Ammoniak Stickstoff frei macht, so kann es als Oxydationsmittel in einer ammoniakalischen Flüssigkeit nicht gebraucht werden. Das käufliche Brom muß vor der Anwendung in einem Apparat ohne irgend eine Kautschukverbindung einer Destillation unterworfen werden.

G. Hüfner (2) beschreibt ein von Ihm modificirtes Knop'sches (3) Azotometer zur Bestimmung des Harnstoffs mit Hilfe von unterbromigsaurem Natron. In Bezug auf Beschreibung des Apparates und Ausführung der Bestimmung muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Derselbe hat ferner die Einwirkung des unterbromigsauren Natrons auf andere *amidhaltige Körper* untersucht. Nur das Oxamid verhielt sich ganz wie der Harnstoff, indem es bald sämtlichen Stickstoff als solchen abgab. Keinen Stickstoff entwickelten Glycocoll, Leucin, Hippursäure, Amidobenzoëssäure, Tyrosin, Taurin, Benzamid, Salicylamid, Acetamid, Aethylamin, Anilin, Coniin, Nicotin, Asparagin. Die Harnsäure entwickelt nur sehr langsam ungefähr die Anwendung des unterbromigsauren Natrons zur Analyse.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 206; Am. Chemist 1871, 2, 131; im Auss. Chem. Centr. 1871, 486. — (2) J. pr. Chem. [2] 3, 1; Bull. soc. chim. [2] 13, 94; Chem. Centr. 1871, 228. — (3) Jahresber. f. 1870, 949.

Hälfte ihres Stickstoffs, das Kr  $\frac{2}{3}$ , das Caffein wenig mehr a Widerstandsfähigkeit dieser Kö Verbindung, daß man in ihre auch Cyanamid nicht im Entfer Stickstoff entwickelte. Die Ura Stickstoff ausgeben, findet H dem Typus Harnstoff, den e Sarkin, Xanthin, Guanin, Th Frisches Blutserum entwickelt Stickstoff, obwohl es keine S enthält.

Fehlerquellen  
bei der Manfr.  
analyse.

R. R. Tatlock (1) bespric bei der volumetrischen Analys Contraction der Salzlösungen eine Volumsverminderung sich einer Salzlösung mit dem auf Marke geschichteten Wasser; Ammoniak besonders auffällig. sungen die Contraction bedeute so läßt sich dieser Fehler sehr mit verdünnten Lösungen arbeit entspringt daraus, daß für de aichte Gefäße um so weniger a lassen, je concentrirter die Lösa Adhäsion. Die Fehlergröße : stellung von Messungen mit ein Wasser bei 60° F. \hergab :

|                     | Dichte |
|---------------------|--------|
| Schwefels. Ammoniak | 1.2600 |
| Chlorkalium         | 1.1812 |
| Chlornatrium        | 1.2072 |
| Schwefels. Zink     | 1.4264 |
| Chlorammonium       | 1.0724 |

(1) Chem. News 33, 18; im Aus

Schwache Lösungen sind demnach in allen Fällen vorzuziehen. Ein dritter Fehler rührt daher, daß sich Salzlösungen für gleiche Temperaturzunahme um so stärker ausdehnen als Wasser, je concentrirter sie sind. Man arbeite daher möglichst nahe bei der Normaltemperatur oder mit schwachen Lösungen. — Außerdem besprach Tatlock auch die Fehler käuflicher graduirter Gefäße und beschrieb einen von J. Chalmers erfundenen Apparat zur genauen Graduierung von Röhren von ungleichem Kaliber.

H. Karsten (1) wiederholt die von Ihm schon früher mitgetheilte, bis jetzt sowohl von Physiologen als Chemikern nicht genügend berücksichtigte, aus Seinen Untersuchungen sich ergebende Thatsache, daß auch stickstofffreie, vollkommen reine organische Verbindungen bei Gegenwart von Luft stets oxydirt werden, während sie Kohlensäure, wahrscheinlich neben Wasser, abgeben. Diefes Factum habe für die Methode gewisser organischer Analysen Interesse. Karsten weist auf den schädlichen Einfluß der als Absperrungs- oder Verbindungsmittel häufig angewendeten Fette, Oele, Kautschukschläuche u. s. w. bei Luftanalysen hin, namentlich da, wo es sich um Bestimmung geringer Mengen von Kohlensäure oder um länger andauernde chemische Versuche, wie dieß z. B. bei Vegetationsprocessen der Fall ist, handelt. Er fand, daß ein 8 m langes vulcanisirtes Kautschukrohr von 0.005 m Lumen-durchmesser 0.0060 g Kohlensäure abgab, wenn bei circa 0° 10 Tage 20 l feuchte Luft hindurchgeleitet wurden. Er beschreibt ferner einen Apparat zu pflanzenphysiologischen Versuchen, bei dem alle Verbindungen und Absperrungen durch organische Substanzen vermieden sind.

Gasanalyse  
bei pflanzen-  
physiologi-  
schen Unter-  
suchungen.

L. L'Hôte (2) verpuffte kleine Mengen von Nitroglycerin mit Knallgas durch den elektrischen Funken in

Bestimmung  
gasförmiger  
Explosions-  
producte.

(1) N. Jahrb. Pharm. **35**, 272; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **30**, 428. — (2) Compt. rend. **73**, 1018; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1871, 477.



tscherlich'schen Eudiometern u  
roglycerin 284 cc Gas bei 0° und  
tehend aus 45.72 Proc. Kohlensäur  
d, 33.92 Proc. Stickstoff. Auch  
können in gleicher Weise unt  
ins. *Kali* z. B. kann man ohne  
puffen; das daraus gebildete Gas  
hält nachweisbare Mengen von C.  
Alex. Müller (1) hat gefunde  
Anwendung Seines chromometri  
Wasseranalyse (zur Bestimmung  
ptächtig des Stickstoffs in For  
des Nessler'schen (2) Reagens  
zwei Tabellen hat Er die Messun  
che mit als constant anzusehend  
dichromat und stark saures Ferrid  
gen complementären Glasplatten  
schschnittlich ist die nutzbare I  
nenlichts nahezu dreimal so groß  
ts.

H. Ludwig (3) giebt eine Clas  
nehmlich zum Zwecke der Vorp  
nischen Untersuchungen.

J. Löwenthal (4) ist der Ansic  
der Flüssigkeiten zu den versch  
cken der Benutzung fähig sei, i  
en Oele auf Grundlage ihrer Tra  
e beschreibt den von Ihm benutz  
G. Tissandier (5) bespricht di  
Analyse verschiedener Fabrikat  
i- und des *Zinkweisses* und die Beac

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 105.  
vgl. auch diesen Bericht S. 876. — (2)  
is 245. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 187  
268; im Ausg. Chem. Centr. 1871, 407.

*für Dampfkessel.* Ein W. H. H. (1) knüpft bezüglich des Palmöls einige Bemerkungen an.

R. Bunsen (2) hat die Instruction für die auf Veranlassung Großherzogl. Badischen Ministeriums des Innern unter Seiner Leitung ausgeführte Untersuchung der Badischen Mineralwasser mitgetheilt, nebst einer Zusammenstellung der Analysen und einer naturgemäßen Eintheilung der Badischen Mineralwasser.

Erkennung  
und Bestimmung  
unorganischer  
Substanzen.

Mineralwasseranalyse.

M. v. Pettenkofer (3) erwähnt, daß man im Münchener Trinkwasser und vielleicht in jedem, welches kalkcarbonathaltigem Boden entnommen wird, nicht von eigentlicher freier Kohlensäure, sondern nur von doppeltkohlensaurem Kalk und Bittererde sprechen kann. Zum Beweise dieser Ansicht ließ Er Wasser auf Kohlensäure titriren und fand im Liter 0.0630 g Kohlensäure. Das untersuchte Wasser enthielt keine Alkalien, sondern nur Calcium- und Magnesiumcarbonat; es mußte somit, im Falle Seine Ansicht richtig war, aus der einer bestimmten Wassermenge entsprechenden Rückstandsmenge durch Säuren genau dieselbe Menge Kohlensäure entwickelt werden, welche auch durch das Titrirverfahren sich ergibt. Die Rückstandsmenge von 1 l desselben Wassers betrug 0.225 g und lieferte 0.064 g Kohlensäure, welche Zahl mit der durch das Titrirverfahren gefundenen sehr nahe übereinstimmt und wodurch also die Ansicht Pettenkofer's bestätigt wird.

A. Almén (4) sucht die Frage zu beantworten: Wie soll die Güte eines Trinkwassers vom Sanitätsstandpunkte aus beurtheilt werden? Nach sorgfältiger Prüfung einer

(1) Chem. News 22, 285. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 391 bis 441. — (3) N. Rep. Pharm. 20, 597. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 750.

reihe bei Wasserbestimmungen angelangte er zu dem Resultate, daß aller organischen Stoffe durch Kaliumtraglichen Zwecke eine genügend einfache Menge der festen Bestandtheile die s. g. Härte des Wassers entscheidenwendbarkeit zum Trinken. In Bezugmethode hebt Almén besonders heischen Substanzen keineswegs durch d erhitzen auf 60° zerstört werden, s. Methode von W. Kubel(1) bei 5 Minuten 1 Wasser, oder wenn organische Substanzmenge vorhanden sind  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  l mit 1 l verdünnt, wird mit Chamäleonlösung stark roth gefärbt und fünf Minuten noch mehr Chamäleonlösung zu fünf Minuten gekocht. Nach Entfärbung mit Oxalsäure wird das Verfahren noch multiplizieren der verbrauchten Sauerstoffmenge mit dem Gehalt an organischer Materie relativ berechnen. Almén giebt zu Trinkwassers auf seine Güte folgende Angaben: Wasser muß, um gut zu sein, bei vol höchstens 0.30 Proc. (100000 Theile) Sauerstoff ein höchstens 0.60 Proc. Sauerstoff v

G. C. Wittstein(2) bestimmte organischen Substanz und der Salpetersäure Wasser nach dem von ihm modificirten Verfahren, indem er 1500 g Wasser mit kohlensaurem Natron bis auf ein paar Tropfen verdunstete, filtrirte, auswusch, das Fi

(1) Jahresber. f. 1867, 850. — (2) Ber. d. Chem. Ges. 189; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 80, 257; — (3) Jahresber. f. 1870, 1021.

die fein zerriebene Salzmasse bei 115 bis 120° entwässerte, wog, zum schwachen Glühen erhitzte und nach vollständiger Zerstörung der organischen Substanz wieder wog. Der durch das Glühen entstandene Gewichtsverlust, 0.098 g, war nicht der richtige Ausdruck für die Quantität der in 1½ l des Wassers befindlichen organischen Materie, sondern gab zu viel davon an. Die geglühte Masse wurde nun in Wasser gelöst, durch genaue Neutralisation der Lösung mit reiner Salpetersäure die durch Einwirkung der organischen Materie zerstörte Salpetersäure ersetzt, wieder eingetrocknet, der dritte Theil des Gewichts der Salpetersäure feines Quarzpulver zugesetzt, bei 120° entwässert, eine Viertelstunde geglüht und wieder gewogen. Der diesmalige Gewichtsverlust betrug 0.207 g und zeigte die ganze Menge der in 1½ l enthaltenen Salpetersäure an. Durch Abziehen des Gewichts des bei 120° getrockneten Gemenges von Quarz und Salzsäure von dem Gewicht des zuerst bei 120° getrockneten Salzes und des Quarzpulvers muß der Rest die richtige Menge der in 1½ l befindlichen organischen Materie angeben. Die Analyse nach angegebenem Verfahren ausgeführt ergab in 1½ l des Wassers 0.085 g organische Substanz und 0.207 g Salpetersäure, oder in 1 l 0.057 g organische Substanz und 0.138 g Salpetersäure.

Trinkwasser-  
prüfung.

G. Bischof (1) theilt die Seinen seitherigen Erfahrungen entsprechenden Vorschriften mit zur Bestimmung der Qualität von Trinkwasser durch Abdampfen bei niedriger, für verschiedene zu vergleichende Proben gleicher Temperatur unter möglichstem Ausschluss von Staub und zur mikroskopischen Untersuchung solcher ohne Formänderung unter das Mikroskop gebrachter Abdampfungsrückstände.

K. Knapp (2) fand, daß wenn man zur Bestimmung der freien Kohlensäure in kalkhaltigem Brunnenwasser zu

Bestimmung  
der freien  
Kohlensäure  
im Brunnen-  
wasser.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 441 bis 452. — (2) Ann. Chem. Pharm. 155, 112; Zeitschr. Chem. 1871, 285; N. Rep. Pharm. 20, 598; Dingl. pol. J. 200, 811; Bull. soc. chim. [2] 10, 89.

Bestimmung  
der freien  
Kohlensäure  
im Brunnen-  
wasser.

demselben titrirtes Barytwasser  
an Kohlensäure gebundenen Bary  
zu bestimmen sucht, es unter Ur  
als ob das Wasser keine Kohlensä  
direct nach Zusatz des Barytwass  
einem solchen Versuch verbraucht  
säure als dem zugesetzten Barytwa  
dies darauf, daß der Kalkgehalt  
von amorphem kohlensaurem Kalk  
löslich ist und von Oxalsäure zer  
bei längerem Stehen krystallinisch  
säure nicht mehr zersetzbar. Kn  
auf drei verschiedene Weisen; ein  
zu und titrirte sofort den Barytül  
anscheinend keine Kohlensäure; e  
nach Zusatz von Barytwasser geko  
titrirt, es fanden sich in 1000 cc C  
dritte nach achtstündigem Stehen z  
0.106 g Kohlensäure im Liter; e  
stündigem Stehen zurüctitrirte F  
Hieraus ergibt sich, daß der dun  
füllte kohlensaure Kalk nur seh  
wird und sich dem zersetzenden  
entzieht. Es scheint aber auch  
durch die Anwesenheit des kohl  
Eigenschaften verändert zu werde  
saurem destillirtem Wasser Bary  
entsteht sofort ein Niederschlag  
während in dem Brunnenwasser  
Barytwasser einen Niederschlag  
geringere Menge entweder keine  
Trübung verursacht. Um den  
festzustellen, versetzte Knapp  
lösung, die er durch Einleiten v  
lirtes Wasser herstellte, mit Chlorba  
und dann mit Barytwasser. In r

fand Er in Uebereinstimmung mit der Rechnung 15.0 mg Kohlensäure in 100 cc. In dem mit Gypswasser versetzten durch sofortige Titrirung nur 4.8 mg. Danach begegnet man bei der Bestimmung der Kohlensäure in einem kalkhaltigen Wasser denselben Schwierigkeiten, ob man zur Sättigung der Kohlensäure Kalkwasser oder Barytwasser anwendet; in beiden Fällen hat man es mit den Löslichkeitsverhältnissen der amorphen Salze zu thun. Wasser mit geringem Magnesiagehalt wird zur Beseitigung der Schwierigkeiten nach Zusatz von Baryt gekocht; bei Wasser mit größerem Magnesiagehalt wird man die von Pettenkofer (1) angegebenen Vorsichtsmafsregeln beobachten müssen.

E. Reichardt (2) verwirft nach zahlreichen angestellten Versuchen die Seifenlösung zur Härtebestimmung des Wassers, indem dieselbe ganz unzuverlässige und ungenaue Resultate gebe. Zu richtigen Resultaten könne allein die directe Bestimmung von Kalk und Magnesia auf gewichtsanalytischem Wege führen. Die gefundene Menge der letzteren sei mit 1.4 zu multipliciren und das Product zu der Kalkmenge zu zählen, wodurch dann die Härtegrade oder der auf 100000 Th. Wasser zu beziehende Gesamtkalk erhalten werden.

Härtebestimmung des Wassers.

A. Wagner (3) benutzt zur Bestimmung der vorübergehenden Härte des Wassers eine Oxalsäurelösung, die Er darstellt durch Auflösen von 2.250 g reiner krystallisirter Oxalsäure in Wasser und Verdünnen der Lösung auf 1 l. 1 cc dieser Lösung neutralisirt 1 mg Kalk = 1.786 mg kohlensauren Kalk. Für den Magnesiagehalt erhält man hierbei wie bei der Bestimmung mit Seifenlösung den Kalkwerth. Zur Untersuchung des Trinkwassers erhitzt man je  $\frac{1}{4}$  l desselben in einem Kolben zum Sieden und tröpfelt

(1) Jahresber. f. 1860, 615. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 20, 484; Zeitschr. anal. Chem. 1871, 284. — (3) Dingl. pol. J. 201, 426.

aus der Bürette so lange (einem Glasstab herausgen Lackmuspapier einen roth papier muß hierzu aus Sch darauf der Probetropfen n ist ferner nothwendig, d Wassers so lange Oxalsäu Papier durch einen herau röthet wird und die verbra Abzug bringt.

E. Schürmann (1) b des Nessler'schen (2) Rea fung von Fluß- und Brun Fehler auftreten können, in Wässern die Färbung auf ganz ausbleibt oder nur Zusatz von mehr sie sich Erscheinung findet Er d des Nessler'schen Reage haltenen Alkali's zu gerin zu zerlegen, und führt zu an, daß auf Zusatz von stärkt werde. Auch von c abhängig, da die Farbe verschwinde (3). In andere eintreten, weil die Mengen v im Verhältniß zur Menge Cyankalium und untersch Färbung zum Verschwinde der in ammoniakalischen W Reagens entsteht, eben so natrium, oxalsaures Amm

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 37.

(3) Vgl. Nessler, Jahresber. f.

weniger leicht als erstere. Ebenso wurde keine genaue Bestimmung mittelst Sublimatlösung erlangt, da sämtliche Reagentien, Jodkalium, Zinkchlorür, Kupfer und Zinkblech, ebensowohl auf den in der Flüssigkeit suspendirten Niederschlag als auf das freie Quecksilbersalz wirkten. Hiernach sei ein genaues Reagens auf Ammoniak unter den Verhältnissen, wie sie bei Untersuchung der Brunnen- und Flußwässer auftreten können, noch nicht bekannt ist.

J. A. Wanklyn (1) macht geschichtliche Bemerkungen zu der von Ihm, Chapman und Smith (2) vorgeschlagenen Bestimmung des Ammoniaks und der stickstoffhaltigen organischen Materien im Wasser. Hieran schlossen sich Bemerkungen von D. Campbell (3), welcher die vollständige Umwandlung des Stickstoffs einer sehr verdünnten Eiweißlösung beim Kochen mit Natriumcarbonat behauptet und an diese solche eines ungenannten Scrutators, sowie von Wanklyn und Chapman (4), welche die Behauptung Campbell's für irrthümlich erklären. Nach E. Nicholson (5) liefert das Verfahren von Wanklyn sehr unbefriedigende Ergebnisse (6). Wanklyn (7) antwortet hierauf.

Bestimmung  
stickstoffhal-  
tiger Substan-  
zen im Wasser.

H. Fleck (8) empfiehlt zur Nachweisung und Bestimmung organischer Stoffe im Wasser, eine alkalische Lösung von Silberoxyd, welche nur die an sich leicht zerstörbaren, leicht gährungs- oder fäulnisfähigen und leicht oxydirbaren Stoffe zerstöre, also zur Nachweisung gerade derjenigen Materien diene, die jedenfalls von vorwiegend physiologischer Bedeutung seien, während die alkalische Chamäleonlösung durch fast alle organischen Verbindungen zerstört wird. Zur Auflösung des Silberoxyds bedient man

Nachweis und  
Bestimmung  
organischer  
Stoffe im  
Wasser.

(1) Chem. News 34, 10. — (2) Jahresber. f. 1867, 827. — (3) Chem. News 34, 19. — (4) Chem. News 34, 32. — (5) Chem. News 34, 180. — (6) Vgl. auch Frankland und Armstrong, Jahresber. f. 1868, 841. — (7) Chem. News 34, 203. — (8) J. pr. Chem. [2] 4, 364; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 819.



sich am Vortheilhaftesten des unterschweflgs. Natrons, indem man 0.1 Atom salpeters. Silberoxyd = 17 g, 0.4 At. unterschweflgs. Natron = 50 g, 1.2 At. Natronhydrat = 48 g auf 1 l in Lösung bringt. Fleck beschreibt näher die Normirung des Silbergehalts der Flüssigkeit, sowie die Ausführung der Wasseruntersuchungen. Zur Bestimmung des Silbergehalts des Reagens sowie des reducirten Silbers in den untersuchten Flüssigkeiten verwendet Er mit Vortheil ein Titirverfahren mit Jodkaliumlösung.

Bestimmung  
der salpeter-  
säure und der  
salpetrigen  
Säure im Re-  
genwasser.

Chabrier (1) hat zu verschiedenen Zeiten im Regenwasser die Salpetersäure und salpetrige Säure bestimmt und eine Tabelle aufgestellt, die den Gehalt des Regenwassers an beiden Säuren anzeigt. Nach Verfasser ist die Oxydationsstufe des Stickstoffs im Regenwasser während eines Theils des Winters und während des ganzen Frühlings nur salpetrige Säure und nicht Salpetersäure, wie dies gewöhnlich angenommen wurde. So wird also der Stickstoff der Erde dem Regenwasser nach Verfasser während eines Theils des Jahres namentlich als salpetrige Säure und zwar wahrscheinlich als Ammoniaksalz zugeführt. Der Regen enthält wenigstens in den ersten Monaten des Jahres 0.7 bis 0.8 mg salpetrige Säure im Liter, außerdem eine fast äquivalente Menge Ammoniak, nämlich 0.30 bis 0.35 mg, nebst sehr wenig Salpetersäure.

Bestimmung  
des Schwefels  
in Pyriten.

J. D. Smith und Teschemacher (2) ziehen die maßanalytische Bestimmung des Schwefels z. B. in den Pyriten der gewichtsanalytischen vor, theils weil schwefels. Baryt in schwacher warmer Salzsäure etwas löslich ist, theils weil derselbe leicht bei der Fällung andere Salze mitreißt, und endlich, weil sich ein Theil desselben beim Glühen reduciren kann. Dieselben bereiten sich eine titrirte Chlorbaryumlösung und bestimmen den Titer, indem sie

(1) Compt. rend. 73, 485; vgl. diesen Bericht S. 236. —

(2) Chem. News 34, 61, 66, 171; Bull. soc. chim. [2] 18, 259.

von der Chlorbaryumlösung in die kochende verdünnte Schwefelsäure fließen lassen und den Niederschlag wiegen. Auf diese Weise gefällt enthält der Niederschlag kaum Chlor, während umgekehrt gefällt er stets chlorhaltig ist. Ist der Titer der Chlorbaryumlösung bestimmt, so wird die zu prüfende Flüssigkeit erhitzt und mit der titrirten Chlorbaryumlösung gefällt, bis eine filtrirte Probe nicht mehr von der Barytlösung getrübt wird. Nach jedem Versuch wird die Probe der Flüssigkeit wieder zurückgegossen. Die Menge der verbrauchten Barytlösung ergibt dann die Menge Schwefelsäure in der zu prüfenden Flüssigkeit.

Bestimmung  
des Schwefels  
in Pyriten.

N. Glendinning und A. Edger (1) finden die Methode von Smith und Teschemacher zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten nicht genau, erhielten dagegen durch folgendes Verfahren genaue Resultate: 2.5 g Pyrit werden mit rother rauchender Salpetersäure oxydirt, im Wasserbad zur Trockne abgedampft, mit etwas Salzsäure aufgenommen, wieder verdampft, nochmals in Salzsäure gelöst und verdampft, dann in Wasser aufgenommen und filtrirt. Das Filtrat von ungefähr 10 Unzen wird auf 180° F. erhitzt und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Die Flüssigkeit wird 8 Stunden an einem warmen Ort stehen gelassen und dann filtrirt. Der schwefelsaure Baryt wird mit durch Salzsäure angesäuertem heißem Wasser gewaschen, bis auf Zusatz von etwas starker Salzsäure zum Niederschlag die Farbe derselben nicht mehr die Anwesenheit von Eisen anzeigt. Das Waschwasser wird nach Zusatz von etwas Chlorbaryum zur Trockne verdampft und der so erhaltene schwefels. Baryt dem andern zugezählt. Nach dem Glühen und Wägen wird der Niederschlag mit 500 Gran starker Salzsäure behandelt und zwölf Stunden an einem warmen Ort stehen gelassen. Die geringe Quantität schwefels. Baryt, die durch diese Säure in Lösung

(1) Chem. News 34, 140.

geht, wird in Rechnung gebracht. Vier auf diese Weise behandelte Proben ergaben folgende Resultate :

| Vor der Behandlung<br>mit Salzsäure : |                      |        | Nach der Behandlung<br>mit Salzsäure : |        |
|---------------------------------------|----------------------|--------|----------------------------------------|--------|
|                                       | Gran $\text{BaSO}_4$ | Gran S | Gran $\text{BaSO}_4$                   | Gran S |
| Nr. 1                                 | 83.12                | 11.416 | 83.08                                  | 11.411 |
| " 2                                   | 83.18                | 11.428 | 83.12                                  | 10.415 |
| " 3                                   | 83.30                | 11.440 | 83.28                                  | 11.420 |
| " 4                                   | 83.28                | 11.430 | —                                      | —      |

N. Glendinning und A. Edger (1) entgegen auf eine Note von Teschemacher und Smith (2) in Betreff der Bestimmung des Schwefels in den Pyriten; vgl. S. 878.

nach  
wefels  
eben.

A. H. Elliott (3) führt den Schwefel im Roheisen zur Bestimmung desselben in Schwefelwasserstoff über, absorbiert denselben durch Natronlösung und titriert das gebildete Schwefelnatrium mit Jodlösung. Sein Verfahren ist folgendes. Zur Aufnahme des zu untersuchenden Eisens dient ein Kolben von circa 500 cbcm Inhalt. Derselbe ist mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen. Durch das eine Loch geht eine mit Glashahn versehene Trichter-röhre von circa 70 cbcm Inhalt bis beinahe auf den Boden des Kolbens. Durch das andere Loch geht eine rechtwinkelig gebogene Leitungsröhre, an deren wagerechten Schenkel eine Kugel angeblasen ist zur Aufnahme der condensirten Flüssigkeit, damit dieselbe nicht in das Absorptionsgefäß hinübertreten kann. Diese Röhre ist mit dem Absorptionsgefäß verbunden, einem dickwandigen 10 cm langen und 18 mm weiten Reagenscylinder, der zur Hälfte mit einer Lösung von 1 Th. Natriumhydrat (aus Natrium) und 5 Th. Wasser gefüllt ist. Ist der Apparat zusammengesetzt, so werden 5 g der zu untersuchenden feingepulverten Bohrspähne des Roheisens in den Kolben gebracht

(1) Chem. News 24, 220. — (2) Daselbst 171. — (3) Dingl. pol. J. 188, 390; Chem. News 22, 61; Am. Chemist [2] 1, 376.

und der Kolben mit dem mit der Trichterröhre versehenen Pfropfen verschlossen. In das Trichterrohr gießt man 70 cbcm verdünnter Salzsäure (1 Th. Säure auf 2 Th. Wasser), läßt eine kleine Menge Säure in den Kolben treten und mischt dieselbe vollständig mit dem Eisenpulver. Hat die Gasentwicklung aufgehört, so läßt man wieder Säure zufließen und so fort, bis alles Eisen gelöst ist. Hierauf wird der Kolben erhitzt und so lange gekocht, bis die Flüssigkeit überzusteigen droht, dann vom Feuer genommen und gleichzeitig der Hahn des Trichterrohrs geöffnet. Nun gießt man den Inhalt des Absorptionsgefäßes in ein Becherglas, verdünnt mit etwa 200 cbcm Wasser, säuert mit Salzsäure an, setzt Stärkekleister zu und titriert mit Jodlösung bis Bläuung eintritt.

Bestimmung  
des Schwefels  
im Roheisen.

K. Meineke (1) stieß bei der Ausführung der Analyse von phosphor- und schwefelhaltigem Eisen nach dem Verfahren von Gintl (2) auf die Schwierigkeit, daß sich eine große Menge basischer Eisensalze ausschied, welche die Filtration ungemein verlangsamten und der Concentration des Phosphorgehalts in einer geringen Eisenmenge entgegenarbeiteten. Diesen Uebelstand umgeht man nun leicht, wenn man das Eisenchlorid durch Kupferchlorid ersetzt. Bei Anwendung von 5 g Eisen genügten meist 1 bis 1½ Stunden zur Zersetzung bei gelinder Erwärmung. Nach vorsichtigem Abgießen der Eisenlösung läßt sich das ausgeschiedene Kupfer durch erneuten Zusatz von Kupferchlorid unter Ueberführung in Kupferchlorür, welches durch beigefügtes Kochsalz in Lösung erhalten wird, ohne Mühe entfernen. Meineke trennt nunmehr die tief braun gefärbte Lösung durch ein Asbestfilter von dem unlöslichen Rückstand, wäscht letzteren zuerst mit heißer Kochsalzlösung, später mit Wasser aus, spült ihn mit dem Asbest in das Becherglas zurück, in welchem die erste Auflösung

Bestimmung  
des Schwefels  
und Phos-  
phors im  
Eisen.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 280. — (2) Jahresber. f. 1868, 851.

nah, oxydirt ihn mit starker Salpetersäure und chlora., dampft mit Salzsäure wiederholt zur Trockne und nimmt in der Lösung zuerst den Schwefel als schwefels. und in dem Filtrate von demselben, nach vorhergehender Fällung von Eisenoxyd und Phosphorsäure, Ammoniak und Wiederauflösung des Niederschlags Salpetersäure die Phosphorsäure durch Molybdänsäureig. — Bei der Bestimmung des *Schwefels allein* kann

Gefahr das Eisen durch eine saure Kupferchloridigersetzt werden, wenn man nur für einen Ueberschuss des letzteren sorgt. — Für Bestimmung des *Phosphors allein* oxydirt Meinelke den einigemal ausgewaschene unlöslichen Rückstand und das gefällte Kupfer mit Salpetersäure und chlora. Kali, dampft mit Salzsäure zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne, nimmt Wasser wieder auf und fällt mit Ammoniak. Es findet immer noch so viel Eisenoxyd vor, dass alle Phosphorsäure in den Niederschlag übergeht. In der Lösung selbst in Salpetersäure wird sie durch Molybdänsäureig bestimmt.

Fr. Grace Calvert (1) macht auf die Fehlerquellen aufmerksam, die dem gewöhnlichen Verfahren bei Bestimmung des Schwefelgehaltes der Steinkohlen und Koks anhängen. Die erste besteht darin, dass der in vielen Steinsorten in beträchtlicher Menge enthaltene schwefels. Kalk durch die Gegenwart von freier Säure viel schwerer löslich wird. Die für den Schwefelgehalt der Kohlen erhaltenen Zahlen schliessen sowohl den mit Calcium als Gyps vorhandenen, als auch den als Eisenoxyd in der Steinkohle oder als Schwefeleisen in den Koks vorkommenden Schwefel in sich. Die zweite Fehlerquelle besteht darin, dass wenn die Verdampfung der überschüssigen Salpetersäure zu weit getrieben wird, zuweilen basisch-

1) Dingl. pol. J. 200, 180; Chem. News 24, 76.

schwefels. Eisenoxyd entsteht, welches durch Auskochen mit Wasser nicht von der Kohlenmasse getrennt werden kann, daher man in solchen Fällen zu niedrige Zahlen für den Schwefelgehalt der untersuchten Kohlen erhält. Die dritte Fehlerquelle endlich rührt daher, daß in einer sauren Flüssigkeit, namentlich bei Gegenwart von Salpetersäure, die gefundene Schwefelmenge hinter dem wirklichen Schwefelgehalt stets weit zurückbleibt, was daher rührt, daß die Bildung von schwefels. Baryt durch die Gegenwart der Säure um so mehr verhindert wird, je concentrirter sie ist. Bei Anwendung des Oxydationsverfahrens auf trockenem Wege durch Schmelzen der Kohle mit Soda und Salpeter oder Kaliumchlorat wird die Nichtbildung von schwefels. Baryt in sauren Flüssigkeiten und die Erzeugung von basisch-schwefels. Eisenoxyd beseitigt; es bleibt jedoch der Uebelstand, daß die Schwefelsäure des schwefels. Kalks zusammen mit der aus dem Schwefel des vorhandenen Eisenkieses gebildeten bestimmt wird, überdies soll nach Calvert stets ein Verlust an Schwefel stattfinden. Derselbe theilt nun eine Methode mit, welche gestattet, die Menge des mit dem Calcium und des mit dem Eisen verbundenen Schwefels jede für sich zu bestimmen. Die fein gepulverte Probe wird etwa zwanzig Stunden lang mit Wasser gekocht, in welchem eine der Probe gleiche Gewichtsmenge kohlen. Natron aufgelöst ist. Dadurch wird der Gyps beziehungsweise das Schwefelcalcium (in den Koks) zersetzt, während das Schwefeleisen nicht angegriffen wird. Dann wird der Rückstand abfiltrirt und rasch mit kochendem Wasser ausgewaschen. Hat man mit Koks zu thun, so muß man das Filtrat mit Salpetersäure in geringem Ueberschuß versetzen, um das in demselben enthaltene Schwefelnatrium in schwefels. Natron zu verwandeln. Dann wird die Schwefelsäure in der üblichen Weise bestimmt und auf Schwefel berechnet. Der nachher im Rückstande durch Behandlung mit Salpetersalzsäure gefundene Schwefel repräsentirt dann die in der Steinkohle

Bestimmung  
des Schwefels  
in Steinkoh-  
len und Koks.

Eisenkies, in den Koks als Schwefeleisen vorhandene Schwefelmenge. Da nun aber namentlich in salpetersäuregen Flüssigkeiten nicht aller schwefels. Baryt fällt, setzt Calvert die vorher concentrirte saure Flüssigkeit mit kohlen. Natron im Ueberschuss, verdampft zur Trockne und erhitzt bis zum Schmelzen. Dadurch werden noxyd, Kieselsäure und Thonerde unlöslich gemacht. Masse wird dann mit Wasser behandelt, der Rückstand ausgewaschen und das Filtrat mit Essigsäure schwach säuert. Der schwefels. Baryt schlägt sich aus dieser Flüssigkeit sofort und vollständig nieder.

W. Stein (1) berichtigt Seine frühere Angabe, dass es bei der Prüfung des Ultramarins auf Polysulfurete

Seiner Methode zugleich die Schwefelmenge bestimmt werden sollte, man Kupferchlorid statt Kupfervitriol anzuwenden habe, dahin, dass in der That sich das Kupferoxyd zur Umwandlung der schwefeligen Säure in Schwefelsäure nicht eigne, dagegen Kupfervitriol unbeanstandet verwendet werden dürfe, wenn nicht das Ultramarin einen ungewöhnlich hohen Gehalt an schwefeliger Säure aufweise.

V. Wartha (2) befestigt, zur Nachweisung kleiner Mengen Schwefel im Leuchtgas, eine kleine Sodaperle an einen feinen Platindraht und streicht mit derselben die innere der Flamme ab. Die gebildeten Schwefel- und schwefeligs. Salze werden dann in die leuchtende Flamme eingebracht, wodurch sie zu Schwefelnatrium reducirt werden.

Man zerdrückt nun die Perle auf einem Porcellanteller und bringt einen Tropfen Nitroprussidnatriumlösung dazu, wodurch sich die kleinste Menge Schwefel zu erkennen

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 281. — (2) Deutsch. oh. Ges. Ber. 1871, Zeitschr. Chem. 1871, 571; Bull. soc. chim. [2] 18, 260.

R. Fresenius (1) benutzt theilweise entwässerten Kupfervitriol, um einem Gemisch von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure ersteren zu entziehen. Bei 100° getrockneter Kupfervitriol nimmt nur wenig Schwefelwasserstoff auf; bei 250° vollständig entwässertes Kupfervitriol absorbiert den Schwefelwasserstoff sehr energisch und unter starker Erhitzung, es tritt jedoch dabei durch die Wechselwirkung von freiwerdendem Schwefelsäurehydrat und Schwefelwasserstoff Entwicklung von schwefliger Säure auf. Der bei 150 bis 160° getrocknete Kupfervitriol der nur 1 Mol. Wasser enthält, ist am geeignetsten zur Absorption von Schwefelwasserstoff, er färbt sich unter schwacher Erwärmung in dem Gase rasch schwarz und veranlasst keine weiteren Zersetzungen. Den Kupfervitriol in diesem Zustande wird in Bimsstein aufgesogen angewendet. Auf 60 g Bimsstein in erbsengroßen Stücken giebt man die concentrirte Auflösung von 30 bis 50 g Kupfervitriol, bringt die Masse unter stetem Umrühren in einer Schale zur Trockne und erhitzt nachher vier Stunden auf 150 bis 160°. Zur Aufnahme des Kupfervitriolbimssteins dienen leichte U-förmige Röhrchen von etwa 10 cm Schenkellänge und 15 mm Durchmesser. Zu jeder Bestimmung sind zwei solche Röhrchen nöthig. Das dem Entwicklungsapparat zunächst stehende wird zu  $\frac{5}{6}$  mit dem Bimsstein und zu  $\frac{1}{6}$  mit trockenem Chlorcalcium gefüllt, das zweite enthält im vorderen Schenkel auch Bimsstein, im hinteren in der unteren Hälfte Bleisuperoxyd, in der oberen Chlorcalcium. Das letzte Rohr dient nur dazu, etwa in ersterem nicht absorbierten Schwefelwasserstoff festzuhalten und zugleich etwa auftretende schweflige Säure zu binden. Das erste U-förmige Rohr enthält etwa 14 g Kupfervitriolbimsstein und kann 0.2 g Schwefelwasserstoff aufnehmen. Zur Bestimmung

Bestimmung  
von Schwefel-  
wasserstoff  
neben Koh-  
lensäure.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 75; Zeitschr. Chem. 1871, 388; Bull. soc. chim. [2] 18, 91.



ig von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure in roher  
a giebt Fresenius die abgewogene Substanz in einen  
ben und zersetzt sie durch Salzsäure. Die entweichen-

Gase läßt Verfasser zuerst durch einen Kühler, dann  
ch drei mit Chlorcalcium gefüllte Röhren und endlich  
ch den Absorptionsapparat streichen, nämlich durch  
beiden oben erwähnten und zwei mit Natronkalk

Chlorcalcium gefüllte Röhrchen. Nach der ersten  
entwicklung wird der Zersetzungscolben zum Sieden  
es Inhalts erhitzt, während ein langsamer, von Kohlen-  
e befreiter Luftstrom durch den ganzen Apparat ge-  
en wird. Nach etwa 15 Minuten langem Sieden saugt  
die letzten Spuren der zu absorbirenden Gase in die  
orptionsröhren, ein 10 Minuten andauernder Luftstrom  
ügt dazu.

C. Fahlberg (1) hat das vorbeschriebene Verfahren  
Bestimmung des Einfach-Schwefelmetalls in der *Knochen-*  
e angewandt. Der Apparat wurde zu diesem Zwecke  
infacht. Von verschiedenen Arten böhmischen Spon-  
ns gab alte Kohle im Mittel 0.0815 Proc., neue 0.0899  
c. Schwefelwasserstoff.

E. Bilz (2) zeigt, daß bei der Bestimmung des wirk-  
en Chlors im Chlorwasser und im Chlorkalk, nicht wie  
äufig geschieht und sogar von der preussischen Phar-  
opoe vorgeschrieben wird, das Eisenoxydulammoniaksalz  
t des Eisenvitriols angewandt werden kann, weil man  
· unrichtige Resultate erhält, daher rührend, daß ein  
il des freien Chlors zur Zersetzung des Ammoniaks  
utzt wird. Diese Einwirkung auf das Ammoniak er-  
nt man schon daran, daß beim Zusatz des Salzes zu  
Chlorwasser eine nicht unbedeutende Gasentwicklung  
tfindet. Der dadurch bewirkte Fehler, der im günstig-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 329. — (2) Arch. Pharm. [3] 248,  
Zeitschr. Chem. 1871, 288.

sten Fall einen Verlust von  $\frac{1}{9}$  Proc. des vorhandenen Chlors bewirkt, ist kein constanter, sondern schwankt sehr bedeutend, je nachdem man viel oder wenig Wasser zur Lösung des Doppelsalzes anwendet.

J. B. F. Herreshoff (1) trägt zur Bestimmung des wirksamen Chlors im Chlorkalk zu 1 g des letzteren mit Wasser zerrieben in 20 cbcm einer Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt (30 g Zinnchlorür in Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst und auf 1000 cbcm verdünnt) ein und fügt dann noch 10 bis 12 cbcm Salzsäure hinzu. Die Reaction ist energisch und vollständig und liefert eine völlig farblose Lösung. Zu dieser setzt Er noch einige Tropfen Stärkekleister und Jodkalium und titrirt das überschüssige Zinnchlorür mit saurem chroms. Kali (13.8738 g in 1000 cbcm), von dem Er bis zur bleibenden Bläuung zufließen läßt.

Chlorkalk-  
prüfung.

G. Lunge (2) bespricht diese von Herreshoff vorgeschlagene Methode der Chlorkalkbestimmung mit Hülfe von doppeltchroms. Kali und Chlorzinn. Er verwirft diese Methode schon deshalb, weil der Titer der Chlorzinnlösung sehr unbeständig ist und zieht entgegen Herreshoff die Bestimmung des Chlorkalks mit arseniger Säure nach der Methode von Mohr vor. Derselbe widerlegt außerdem folgende von Herreshoff angeführten Nachtheile der Mohr'schen Methode. Herreshoff findet die Reinigung der arsenigen Säure schwierig, sowie auch die Prüfung auf deren Reinheit. Lunge prüft die Reinheit derselben, indem Er etwas arsenige Säure in eine Porcellanschale bringt, dieselbe mit einer andern überdeckt und erhitzt, bis sich ein leichtes Sublimat gebildet hat. Ist dasselbe nicht röthlich, sondern rein weiß, so ist die arsenige Säure frei von Sulfiden, weil die Sulfide des Arsens

(1) Chem. News 33, 293; Zeitschr. Chem. 1871, 413; Am. Chemist [2] 1, 279. — (2) Chem. News 34, 5.

ger sind als die arsenige Säure. Durch völliges Vergehen der arsenigen Säure überzeugt sich Lunge, ob wichtige Stoffe zugegen sind oder nicht. Herresbachauptet ferner, die Darstellung der Lösung der arsenigen Säure sei schwierig, weil es lange dauere bis die arsenige Säure in kohlens. Natron gelöst sei. Lunge empfiehlt nicht beipflichten, sondern löst in wenigen Minuten Befolgung der Verhältnisse, wie sie Mohr und Winkler angeben. Endlich behauptet Herreshoff, die Lösung der arsenigen Säure behalte ihren Titer nicht bei und das neue Einstellen sei mit Schwierigkeiten besetzt. Nach Lunge ist nichts leichter, als eine arsenige Lösung herzustellen, die ihren Titer jahrelang beibehält, wenn die arsenige Säure rein ist. Er titriert mit Jodlösung und empfiehlt, die arsenige Säure in das Jod fließen zu lassen, statt umgekehrt zu verfahren.

H. Massey (1) zerreibt zur Bestimmung des Chlorkalks 10 g desselben mit Wasser und verdünnt auf 1000 ccm. Von dieser Flüssigkeit pipettiert Er 100 ccm, setzt 100 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure zu, nebst Stärkekleister und Jodkalium und titriert dann mit Kaliumchromat. Derselbe fand außerdem keine Schwierigkeit, die arsenige Säure durch Sublimation zu gewinnen oder die Lösung von arseniger Natron darzustellen. Proben desselben Chlorkalks gaben übrigens nach Herreshoff's Methode geprüft dieselben Resultate wie nach Winkler's Methode; es zeigt dies, dass beide Methoden scharf sind.

Smyth (2) zeigt, dass die milchige Lösung des Chlorkalks in der Chlorimetrie ungenügend sei zur Bestimmung des Chlors und wendet eine klare Lösung an, welche erhält, indem Er den Chlorkalk in einer alkalischen Flüssigkeit löst. Zur Darstellung der klaren Lösung bringt

Er zu 10 g Chlorkalk 20 g Soda, filtrirt vom Calciumcarbonat ab, wäscht aus bis das Waschwasser Indigo nicht mehr entfärbt und verdünnt dann zu 1 l. Diese Flüssigkeit läßt sich gut chlorimetrisch bestimmen und gewährt den Vorthail, die Menge Kalk in der Probe ermitteln zu können, wenn man der Flüssigkeit so lange eine Lösung von kohlen. Natron von bekannter Stärke zusetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht.

Chlorkalk-  
prüfung.

Graeger (1) setzt zur Chlorkalkprüfung zu einer verdünnten stark angesäuerten Eisenvitriollösung, deren Titer gegen  $\frac{1}{10}$  Normalchamäleon genau festgestellt ist, die zu prüfende Chlorkalklösung in der Weise zu, daß Er die Pipette mit ihrer Spitze dicht über dem Boden entleert, so daß die Chlorkalklösung wo möglich die unterste Schicht bildet, setzt den Glasstöpsel auf, schüttelt um und läßt einige Minuten stehen. Er bestimmt nun den Ueberschuß des Eisenoxyduls mit  $\frac{1}{10}$  Normalchamäleon und was davon weniger verbraucht wird, als die gleiche Menge der Eisenoxydullösung erfordert, ist durch die Unterchlorigsäure resp. den Sauerstoff des Chlorkalks ersetzt worden. 100 cbcm Chamäleonlösung entsprechen 3.546 g Chlor oder 0.8 g Sauerstoff. Zu 1 g Chlorkalk ist es zweckmäßig 0.4 bis 0.5 g reinen Eisenvitriol zu nehmen, damit sicher alles freiwerdende Chlor aufgenommen werde. Der wesentlichste Vorthail dieser Methode liegt darin, daß kein besonderer Indicator nöthig ist, daß man mehrere Versuche mit derselben Flüssigkeit nach Zusatz von neuen Portionen Eisenvitriol ausführen kann und daß man von der Beschaffenheit der Eisenvitriollösung unabhängig ist, sobald man nur weiß wie viel Oxydul sie enthält.

J. Bouis (2) weist in Vergiftungsfällen die Gegenwart der freien Salzsäure nach, indem Er den Mageninhalt

Nachweis  
freier Salzsäure in Vergiftungsfällen.

(1) Dingl. pol. J. 200, 162. — (2) Compt. rend. 73, 1109; Instit. 1871, 159.

colirt, dann durch ein mit Essigsäure befeuchtetes Filter filtrirt, in die Flüssigkeit ein Goldblättchen und einige Körnchen chlors. Kali bringt und das Ganze während 1 bis 2 Stunden im Wasserbad erwärmt. Bei Anwesenheit von Spuren von freier Salzsäure wird Gold gelöst und kann durch Zinnchlorür in der Lösung nachgewiesen werden. Sollte die Flüssigkeit zu verdünnt sein, so wird sie nach Zusatz des Goldes und chlors. Kali's eingedampft. Anwesenheit von freier Schwefelsäure und Salpetersäure ist bei dieser Prüfung nothwendig.

Trennung  
von Chlor-,  
Brom- und  
Jodsilber.

H. Hager (1) beschreibt ein Verfahren zur Trennung von Chlor-, Brom- und Jodsilber, welches zwar nicht sehr scharf, aber bequem ist, besonders wenn Brom- und Jodsilber gegen Chlorsilber vorherrschen. Dasselbe beruht auf der Löslichkeit des frisch gefällten Chlorsilbers in einer kochenden Lösung von Ammonsesquicarbonat, worin Bromsilber nur spurenweise und Jodsilber fast gar nicht löslich ist. Das Bromsilber wird durch 5-procentiges Ammon vom Jodsilber getrennt.

Bestimmung  
der Fluß-  
säure.

P. Guyot (2) bestimmt die freie Flußsäure nach Seinem (3) für lösliche Fluormetalle angewandten Verfahren, indem Er dieselbe genau mit kohlen. Kali neutralisirt, unter Vermeidung eines Ueberschusses und diese Flüssigkeit nun mit Eisenchlorid titirt. Sollte ein Ueberschuß von kohlen. Kali zugesetzt worden sein, so entfernt man denselben durch Zusatz von Salzsäure, da die Gegenwart von Chlorkalium, salpeters. Kali oder schwefels. Kali die Bildung des Niederschlags  $2\text{KFl} \cdot \text{Fe}_2\text{Fl}_3$  nicht hindert. Die Anwendung von kohlen. Kali ist der von kohlen. Natron vorzuziehen, da zur völligen Abscheidung des Natriumdoppelsalzes ein Zusatz von Alkohol nöthig wird, indem das Salz in Wasser merklich löslich ist.

(1) Pharm. Centralh. 13, 42; Zeitschr. anal. Chem. 1871, 341. —

(2) Compt. rend. 73, 273; Zeitschr. Chem. 1871, 415. — (3) Jahresber. f. 1870, 948.

A. Houzeau (1) beschreibt ein Azotometer, um den Stickstoffgehalt der Düngmittel zu bestimmen. Da die Ausführung der Analyse mit Hilfe des ziemlich unklar beschriebenen Apparates nicht angegeben ist, so muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Bestimmung  
des Stickstoff-  
gehalts der  
Düngmittel.

T. M. Chatard (2) prüfte die verschiedenen Reactionen auf salpetrige Säure und giebt folgende neue an: Zu der auf salpetrige Säure zu prüfenden Flüssigkeit bringt man Ferrocyankalium und Essigsäure und kocht, dann läßt man abkühlen und bringt Schwefelammonium dazu. Ist salpetrige Säure vorhanden, so tritt Blaufärbung ein. Die schärfste Reaction auf salpetrige Säure ist folgende: Man bringt die zu prüfende Flüssigkeit fast zur Trockne und reibt den Rückstand mit ein paar Tropfen Schwefelsäure. Anilinlösung. Bei Gegenwart von salpetriger Säure tritt ein deutlicher Geruch nach Phenol auf. Diese Reaction soll außerordentlich empfindlich sein und die salpetrige Säure nicht mit Salpetersäure verwechseln lassen, welche letztere mit Anilin nur eine gelbe Färbung ohne Phenolgeruch hervorbringt.

Reactionen  
auf salpetrige  
Säure.

W. Crowder (3) untersuchte die Methoden zur Prüfung der Schwefelsäure auf ihren Gehalt an salpetriger Säure und fand die bisher angewandte Methode der Bestimmung mit Harnstoff und Jodkaliumstärkekleister als Indicator, nach welcher man die salpetrigsäurehaltige Schwefelsäure in eine Harnstofflösung von bekanntem Gehalt tröpfelt bis Jodkaliumstärkekleister gebläut wird, nicht genau. Da nun bei der Zersetzung des Harnstoffs durch salpetrige Säure 2 Aeq. Kohlensäure, 4 Aeq. Stickstoff und 4 Aeq. Wasser gebildet werden, Kohlensäure und Stickstoff entweichen, so giebt der Gewichtsverlust durch einfache Berechnung die Menge der vorhanden gewesenen

Bestimmung  
der salpetri-  
gen Säure in  
der Schwefel-  
säure.

(1) Ann. chim. phys. [4] 33, 469. — (2) Chem. News 34, 225. —  
(3) Chem. News 34, 237, 249.

salpetrigen Säure an. Der dazu nöthige Apparat ist der in Fresenius beschriebene Geissler'sche Kohlensäureapparat. Zur Bestimmung verfährt man wie folgt: Die Flasche des Apparates wird halb mit Wasser gefüllt, welches 20 bis 30 Gran Harnstoff enthält, dann gewogen. Das Säureröhrchen wird darauf mit der zu prüfenden Schwefelsäure gefüllt und wieder gewogen. Der Gewichtsunterschied giebt die Säuremenge an. Das Röhrchen mit der Säure wird nun umgedreht und so die Säure langsam zur Harnstofflösung zufließen gelassen, dann werden die Flüssigkeiten durch Schütteln gemischt. Nach der ersten stürmischen Entwicklung wird die Flasche um das gelöste Gas auszutreiben auf 200° F. erhitzt, dann nach dem Erkalten das im Apparat befindliche Gas ausgesogen und der Apparat gewogen. Der Unterschied des Gewichtes vor und nach der Operation giebt die Menge der entwickelten Kohlensäure und des Stickstoffs. Die angewandte Schwefelsäuremenge wog 300 Gran. Die Rechnung geschieht nach folgender Gleichung:



$\frac{100}{2\text{CO}_2 + 4\text{N}} : \frac{76}{2\text{NO}_3} = \text{gefundene Kohlensäure- und Stickstoffmenge} : \text{vorhandene Menge salpetriger Säure}.$

Crowder verglich diese Methode mit der von Margueritte, die darauf beruht, die salpetrige Säure in Untersalpetersäure oder Salpetersäure zu oxydiren. Margueritte's Ueberführung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd ist deshalb so gut, weil der Punkt der völligen Ueberführung leicht zu erkennen ist und weil dieselbe rasch vor sich geht. Crowder machte eine Lösung von übermangans. Kali in Wasser von der Stärke, daß 1000 Gran der Lösung genügten um 5 Gran Eisen zu Eisenoxyd zu oxydiren. Um Eisenoxydul zu Eisenoxyd zu oxydiren braucht man auf 2 Aeq. Eisen 1 Aeq. Sauerstoff  $56 : 8 = 5 : 0.714$ . Bei Zusatz von salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure zu

übermangans. Kali wird dieselbe zu Salpetersäure oxydirt. Bestimmung der salpetrigen Säure in der Schwefelsäure.  
 0.714 Gran Sauerstoff würden folgende Menge salpetrige Säure repräsentiren :

$$\frac{16}{2 \text{ Aeq. O}} : \frac{38}{\text{NO}_3} = \frac{0.714}{\text{O}} : \frac{1.70}{\text{NO}_3}.$$

Der Versuch wird wie folgt ausgeführt : 100 bis 160 Gran der zu prüfenden Säure werden in ein Becherglas von sechs Unzen Inhalt gewogen, dazu läßt man so lange übermangans. Kalilösung zufließen, bis dieselbe nicht mehr entfärbt wird, und liest die Menge der verbrauchten Lösung ab. Im Anfang der Operation muß Sorge getragen werden, daß die Säure nicht mit der Lösung geschüttelt werde und etwas der Uebermangansäurelösung auf der Schwefelsäure schwimmend erhalten werde, weil sonst leicht etwas salpetrige Säure der Oxydation entgehen könnte. Die Resultate dieser Methode sind völlig constant. Aus einem Grund, den sich Crowder bis jetzt nicht erklären kann, sind die nach dieser Methode gewonnenen Resultate ein Dritttheil niedriger, als die mit der Harnstoffmethode erhaltenen. Bei welcher Methode der Weg der Berechnung ungenau ist, konnte bis jetzt nicht entschieden werden; aber wenn Schwefelsäure von bekanntem Gehalt an salpetriger Säure genommen wird, so stimmen die Resultate nach beiden Methoden überein.

G. E. Davis (1) theilt Seine Beobachtungen bezüglich der Bestimmung der salpetrigen Säure in der Schwefelsäure vermittels Chlorkalk und vermittels Kaliumpermanganat mit. Derselbe stellt die Resultate erneuter Versuche in Aussicht.

E. Reichardt (2) vergleicht die Empfindlichkeit des schwefels. Anilins und des Brucins zur Nachweisung der Salpetersäure und findet, daß Anilin auf eine Lösung von Nachweis der Salpetersäure.

(1) Chem. News 24, 257. — (2) Arch. Pharm. [2] 145, 108.



1 Th. Salpeter in 1000 Th. Wasser nicht mehr reagirt, während Brucin mit einer Lösung von 1 Th. Salpeter in 100000 Th. Wasser die Reaction noch deutlich erkennen liefs, wenn zu  $\frac{1}{2}$  Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit 1 bis 2 Tropfen Brucinlösung gesetzt und nun allmählig aus einer Pipette mehrere Tropfen concentrirte Schwefelsäure zugefügt wurden. Chlorsäure reagirt ähnlich, nur verschwindet die Färbung viel früher.

Salpeter-  
säurebestim-  
mung.

H. Hager (1) wandelt die Salpetersäure zur Bestimmung mit Kalilauge und Zink in Ammoniak um. Die zu analysirende Substanz, die frei von Ammoniaksalzen sein mufs, wird mit ungefähr 8 g Kalihydrat, 3 g Eisenfeile und 6 bis 8 g Zinkstaub gemischt. Die Mischung wird in einem Kolben ausgeführt, der etwa 50 cbcm fafst und mit einem mit titrirter Schwefelsäure versehenen Gefäfs verbunden ist. Durch den den Kolben schließenden Pfropfen geht ein kleiner Scheidetrichter, der Alkohol enthält. Sind die festen Substanzen gemischt, so läfst man Alkohol zufliefsen, worauf die Reaction sofort eintritt; sobald dieselbe sich verlangsamt, wird erwärmt. Ist die Reaction beendet, so läfst man noch Alkohol nachfliefsen und destillirt einen Theil ab. Schliesslich wird die Schwefelsäure titirt.

Salpeter-  
prüfung

A. Wagner (2) benutzt zur technischen Untersuchung von Salpetersorten deren oxydirende Wirkung auf Chromoxyd. 0.3 bis 0.4 g des zu prüfenden Salpeters werden mit 3 g Chromoxyd und 1 g Natriumcarbonat in einer Röhre zusammen erhitzt, aus der die Luft vor dem Glühen durch einen Kohlensäurestrom entfernt wurde. Während des Glühens wird ein langsamer Strom Kohlensäure durchgeleitet, um das auftretende Stickoxyd zu verjagen. Acht bis zehn Minuten langes Glühen ist genügend. Nach dem

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 384; Bull. soc. chim. [2] 18, 91. — (2) Dingl. pol. J. 222, 120; 221, 423; Zeitschr. Chem. 1871, 478.

Erkalten wird die zusammengesinterte Masse in Wasser gelöst, die entstandene Chromsäure durch Quecksilberoxydulnitrat gefällt und das gehörig nach Rose's Vorschrift gewaschene Quecksilberoxydulchromat geglüht und das zurückbleibende Chromoxyd gewogen. 1 Gewth. Chromoxyd entsprechen 0.7068 Gewth. Salpetersäure.

Nach Controlversuchen von M. Märcker (1) liefert die Ammoniakbestimmungsmethode durch Kochen mit gebrannter Magnesia und Auffangen des ausgetriebenen Ammoniaks in titrirter Schwefelsäure auch bei Gegenwart von Phosphaten zuverlässige Resultate. Die Zweifel an der Brauchbarkeit der Methode bei Gegenwart von Phosphaten waren veranlaßt worden durch eine Bemerkung Liebig's (2), wonach die von Pasteur angewandte Ammoniakbestimmungsmethode mit gebrannter Magnesia in gegohrenen Flüssigkeiten in Folge der Bildung von phosphors. Ammoniak-Magnesia einen zu geringen Ammoniakgehalt ergeben habe.

Ammoniak-  
bestimmung  
vermittelt  
Magnesia.

J. Dalmont (3) führt die Dusart'sche (4) Phosphorreaction folgendermaßen aus. Er läßt den Wasserstoffstrom durch die phosphorhaltigen organischen Massen streichen und entzündet das Gas an einer rechtwinkelig gebogenen ausgezogenen Glasröhre. Schiebt man über die Flamme eine hinlänglich lange aber enge Glasröhre, so zieht sich erstere zusammen und erscheint ihrer ganzen Ausdehnung nach grün. In Folge der kleinen Detonationen, durch welche die Luftsäule in der Röhre in Schwingungen geräth, bilden sich phosphorescirende Lichtwellen. Beim weiteren Nieder senken der Röhre wird die Flamme mehr und mehr zusammengedrückt, wobei sie sich dunkelblau färbt. Zieht man in diesem Moment die Glasröhre langsam zurück, so

Phosphor-  
erkennung.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 277. — (2) In der im Jahresber. f. 1870, 888 angeführten Abhandlung; vgl. daselbst S. 891 die betreffende kurze Notiz. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 182 aus J. de Chimie médicale 1870, Mars, 128. — (4) Jahresber. f. 1856, 724.

phosphor-  
nung.

bildet sich oft, sobald sie die Flamme schneidet, ein prachtvoll smaragdgrüner Flammenring, welcher die Röhre mit größerer oder geringerer Geschwindigkeit durchläuft. Hat man die Röhre innen mit etwas Wasser befeuchtet, so giebt dieses mit salpeters. Silberoxyd einen braunen, bald schwarz werdenden Niederschlag von Silber und Phosphorsilber. — C. Neubauer (1) bestätigt diese Angaben und fügt hinzu, daß der entweichende phosphorhaltige Wasserstoff unangezündet in einem dunklen Raum das schönste Phosphoresciren zeigt, eine Erscheinung, die an sich schon, ebenso wie bei dem Mitscherlich'schen (2) Versuch, die Gegenwart des Phosphors beweist.

H. Hager (3) beschreibt eine besondere Vorrichtung zur Ausführung des Mitscherlich'schen (4) Versuchs. Nach Demselben kann man die phosphorhaltige Substanz statt des Wassers mit Weingeist übergießen und je nach Bedürfnis zur Entfernung alkalischer Schwefelverbindungen einige Tropfen Eisenvitriol- oder Eisenchloridlösung zufügen vor dem Zusatz von Schwefelsäure. Beim Destilliren leuchtet dann der Phosphordampf zwar nicht, aber wird das weingeistige, in gut verstopften Gläsern monatelang haltbare, Destillat in wenigen Tropfen zu Wasser gemischt, so leuchtet dieses im Finstern beim Schütteln mit Luft.

rein von  
ihm im  
roth.

L. Enders (5) benutzte zur Nachweisung von Phosphor in Brod statt eines gläsernen Kühlapparates ein gewöhnliches Chlorcalciumrohr mit langer Spitze, die Er in wenig destillirtes Wasser tauchen liefs. Er konnte in der Röhre das Leuchten der Dämpfe sehr schön und deutlich beobachten.

phosphor-  
nung in  
eisen,  
d und  
eisen.

F. Kessler (6) theilt eine Bestimmung des Phosphors in Roheisen, Stahl und Stabeisen mit. Er fällt das Eisen

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 182. — (2) Jahresber. f. 1855, 779. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 254 aus Pharm. Centralh. 1870, 465. — (4) Jahresber. f. 1855, 779. — (5) Arch. Pharm. [2] 14W, 263. — (6) Deutsch. oh. Ges. Ber. 1871, 11; Dingl. pol. J. 1871, 220; Chem. News 22, 76.

und die dasselbe begleitenden Metalle in saurer Lösung mit Ferrocyankalium und macht den Phosphor so der weiteren Bestimmung zugänglich. Derselbe wiegt zur Bestimmung 5.6 g Substanz ab, löst in Salpetersäure, verdampft zur Trockne, glüht, löst in Salzsäure, reducirt mit Schwefelwasserstoff, versetzt mit 42 g Ferrocyankalium und verdünnt nun das Ganze auf 518 cc (18 cc beträgt das Volum des Niederschlags, deshalb verdünnt Er auf 518 cc, statt nur auf 500). 250 cc des Filtrats mit Magnesiumsulfat und Ammoniak versetzt geben rohes Magnesiumammoniumphosphat, welches mittelst Lösen in Salpetersäure, Filtriren, Fällern durch Ammoniak zu reinigen und durch Glühen in Pyrophosphat zu verwandeln ist. 1 dcg des letzteren entspricht 1 Proc. Phosphor im Eisen.

Phosphorbestimmung in  
Roheisen,  
Stahl und  
Stabeisen.

Bezüglich anderweitiger Bestimmung des Phosphors im Eisen vgl. diesen Bericht S. 881.

R. Fresenius, C. Neubauer und E. Luck (1) veröffentlichen das in Folge einer Zuschrift mehrerer Düngerefabriken ausgearbeitete Gutachten. Es lag der Aufforderung die Absicht zu Grunde, den Unannehmlichkeiten vorzubeugen, welche den Düngerefabriken daraus erwachsen, daß die Analysen der meisten landwirthschaftlichen Versuchstationen untereinander nicht übereinstimmen, weil die Methoden der Phosphorsäurebestimmungen, die in den verschiedenen Stationen Anwendung finden, nicht gleichwerthig sind. 1) Die Methode der *Phosphorsäurebestimmung* im Allgemeinen: Unter den gewichtsanalytischen Methoden steht die Molybdänmethode oben an; sie liefert in allen Fällen wissenschaftlich genaue Resultate. Die Wismuthmethode von Chancel (2), später von Birnbaum und Chojnacki (3) modificirt, liefert zwar ein gutes Resultat, wenn die Phosphorsäure nur an Alkalien oder alkalische

Analyse der  
phosphor-  
säurehaltigen  
Dünger.

(1) Chem. Centr. 1871, 474; Zeitschr. anal. Chem. 1871, 188. —

(2) Jahresber. f. 1860, 622. — (3) Jahresber. f. 1870, 963.

gebunden ist, dagegen ein v  
seitig Eisenoxyd und Thonerde  
on der Uranmethode. Denselben  
das Eisenoxyd und die Thonerde  
n Methoden, welche zur Phosphor-  
schlagen sind. Was das Ver-  
phosphorsäure aus salzsaurer Lösung  
oder Citronensäure und Ueber-  
Magnesiainmixtur auszufällen,  
ste nicht ganz befriedigend aus

Ammoniakmagnesia leicht  
phosphorsaure Magnesia mitfällt und  
phosphorsaure Ammoniakmagnesia  
citronensaures Ammonium enthält.  
1. Die maassanalytischen Methoden  
Anwendung von essigsaurem Calcium  
die Titration nur dann, wenn  
Eisen und Magnesia gebunden in  
Anwesenheit von Eisenoxyd, Thonerde  
mit sich, die zu ihrer Ueberfällung  
Anforderungen des Verfahrens erheischen.  
Eisenoxyd und Thonerde kann  
mit einer äquivalenten Menge  
lösliches essigsaures Natron  
von Citronensäure das Niederfällung  
Eisenoxyds verhindern. Lediglich  
der Zusatz ein genügender Ueber-  
schuß störende Wirkungen au  
zu vermeiden, so wirkt sie lösend auf  
von anzeigende Ferrocyanurallösung  
Lösung gebraucht, als der Phosphor  
im freien Zustande vorhandene  
phosphorsaure Uranoxyd und  
von daher schon eintreten, ehe  
Uranoxyd im Ueberschusse v  
Citronensäure neben citronensaurem

so werden beide Wirkungen sich zum Theil aufheben können und das Resultat ein scheinbar richtiges werden. Was den Einfluß des Kalks anbetrifft, so erhält man immer, wenn man nach dem Ausfällen des phosphorsauren Eisenoxyds durch Natron und Essigsäure die filtrirte Flüssigkeit erwärmt, noch einen Niederschlag, der aus phosphorsaurem Kalk besteht. Diese Erscheinung tritt auch ein, wenn man mittelst Uran eine kalkhaltige Phosphorsäurelösung titrirt und zwar in um so höherem Grade, je länger die Titration dauert. Es entgeht alsdann der abgeschiedene phosphorsaure Kalk der Zersetzung mit essigsaurem Uranoxyd, so daß man zu wenig Phosphorsäure findet. Hieraus folgt, daß von allen Verfahrensarten nur die Molybdänmethode eine ganz allgemeine Anwendung finden kann und völlig genaue Resultate liefert; alle anderen Methoden, sowohl gewichtsanalytische als maassanalytische, werden bei Gegenwart von Eisenoxyd oder Thonerde entweder ungenau oder umständlich. Die Verf. geben auf Grund ihrer Erfahrungen folgende Vorschriften zur Analyse des Phosphorits, die für die Bedürfnisse des Handels vollkommen ausreichend sind. Man zerreiße den Phosphorit fein und wäge 5 g ab. Dann messe man 110 cc 5 proc. Schwefelsäure ab und zerreiße den Phosphorit mit etwa 10 und nach fünf Minuten mit weiteren 10 cc dieser Säure, bis das Ganze einen dicklichen zarten Brei darstellt. Diesen verdünne man mit Wasser, lasse etwas absitzen, gielse die Flüssigkeit mit den suspendirten Theilen in einen Viertelliterkolben, zerreiße die im Mörser befindlichen gröberen Theile nochmals zuerst für sich, dann mit verdünnter Säure, bis zuletzt alles Pulver in dieser Weise aus dem Mörser in das Kölbchen geschlämmt ist. Man gielst den Rest mit 110 cc verdünnter Schwefelsäure noch zu und läßt unter Zusatz von noch etwa 80 cc Wasser unter öfterem Umschwenken vier Stunden und länger stehen. Nach jedem Umschwenken spritzt man das an den Wänden Hängengebliebene mit etwas Wasser ab. Danach fülle

Analyse der  
phosphor-  
säurehaltigen  
Lösungen.

Analysen der  
phosphor-  
säurehaltigen  
Dünger.

man den Kolben bis zur Marke auf, schüttele gut und filtrire in einen trockenen Kolben. Nimm 100 cc, lasse sie in einen Maßcylinder fließen, setze Natronlauge bis zur Reaction, darauf Essigsäure zur Verringerung der Trübung. Füge Wasser bis zu 200 cc, schüttele und wärmen absetzen. Man filtrire durch ein Filter von bekanntem Aschengehalt und stelle das Filtrat unter Wasser bei Seite. Der Niederschlag gewaschen, so lange das Durchwaschwasser wird aber nicht trübe. Man braucht nun eine Uranlösung quant. Analyse, 5. Auflage, 339. Titration von krystallisirtem phosphorsäuretitirt, daß man von jener 25 cc dieser zusetzt, bis ein herausgenommener weißer Porcellanteller mit einigem Blutlaugensalz zusammengebracht eine röthliche Färbung zu erzeugen steht das Becherglas in einem Wasser.) In derselben Weise die Lösung mit der zurückgestellten Flüssigkeit titirt, woraus sich der Gehalt an Phosphorsäure berechnet. (Man titirt nicht wie gewöhnlich mit Uranoxyd, sondern umgekehrt, um den erwähnten nachtheiligen Einfluß zu vermeiden.) Nach den so erhaltenen Resultaten den Gehalt des angewendeten Phosphors berechnen. Allein man muß noch berücksichtigen, weil der bei der Anwendung der Methode mittels (5 proc. Schwefelsäure) etwas Gangart ungelöst in der Lösung bleibt. Die Verf. sind auf Grund ihrer

nahme gelangt, daß man unter den angegebenen Verhältnissen das Volum dieses Niederschlags auf etwa 3 cc annehmen darf, so daß man eine Correction in der Rechnung beinahe vermeiden kann, wenn man die Marke an dem Viertelliterkolben bei 253 cc anbringt. Die Verf. geben nun noch specielle Angaben zur Ausführung der Phosphorbestimmung in Superphosphaten, je nach der Art der gestellten Aufgabe, unter Berücksichtigung auch der Bestimmung der s. g. zurückgegangenen Phosphorsäure in denselben. a) Bestimmung der löslichen Phosphorsäure. In diesem Falle verfährt man nach der von Fresenius (1) angegebenen Behandlungsweise und es können dann je 100 cc der Lösung entweder nach der Molybdänmethode oder nach der bei der Phosphoritanalyse beschriebenen Uranmethode untersucht werden. In letzterem Falle wende man jedoch, um die in der Auslaugeflüssigkeit nach und nach entstehende Trübung aufzulösen, verdünnte Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen an. b) Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure. α) Direct. Man lauge 2 g Superphosphat mit kaltem Wasser aus, breite das Filter auf einer Glasplatte aus, spüle dann die Lösung von citronensaurem Ammon in einen Porcellanmörser, gielse die Flüssigkeit in ein Kölbchen, zerreibe den Rückstand zu einem höchst feinen Brei, bringe ihn mit dem Rest des citronensauren Ammons in das Kölbchen, lasse unter Schütteln bei 30 bis 40° eine halbe Stunde stehen, filtrire, wasche zwei bis dreimal in der Mischung von gleichen Theilen Wasser und citronensaurem Ammon von 1.09 spec. Gew. aus, verdampfe die Flüssigkeit nebst Waschwasser in einer Platinschale, erhitze den trockenen Rückstand nach und nach und äschere zuletzt ein, wobei man, wenn nöthig, kleine Mengen Salpeter zusetzt. Nach dem Erkalten übergielse man mit wenig Wasser, erwärme im

Analyse der  
phosphor-  
säurehaltigen  
Dünger.

(1) Jahresber. f. 1867, 835.



Analysen der  
phosphor-  
säurehaltigen  
Dünger.

Wasserbade, spüle in ein Abdamp  
kleinen Rest von phosphorsaurem  
Schale hängt, mit einigen Tropfen  
säure oder Schwefelsäure, je nach  
Molybdän- oder nach der Uranmethode  
letzteres der Fall ist, verfähre man  
der in der Porcellanschale befindlichen  
Glührückstandes spritze man zunächst  
schale, wenn nöthig unter Zusatz ein  
bringe in die Abdampfschale so viel  
säure bis die Flüssigkeit nicht mehr  
sauer reagirt, verdampfe nun zur  
Rückstand mit 40 cc 5 proc. Salzsäure  
bringe ihn in ein Kölbchen, das  
faßt, digerire nach Zusatz von 40 cc  
Umschwenken etwa vier Stunden  
mit Wasser auf und filtrire in ein  
Von dem Filtrat nimmt man 75 cc für  
Analyse des Phosphorits vorgezeichnet  
phosphorsaure Eisenoxyd abscheidet  
keit auf 150 cc bringt, und nach dem  
von 25 cc Uran verwendet. Sollte  
enthaltene zurückgegangene Phosphorsäure  
der 25 cc nicht ausreichen, so voll  
mit einer Lösung von phosphorsaurer  
kanntem Gehalte und ziehe dann  
ehende Phosphorsäure von der Phosphorsäure  
durch 25 cc Uranlösung repräsentirt  
Methode hat den Uebelstand, daß  
Einäschern der 100 cc citronensaure  
Flüssigkeit eine mühevollere und  
ist.  $\beta$ ) Indirect. Man wäge zwanzig  
phosphat ab und lauge jede Portion  
mit Wasser aus. In dem einen Reagenzglas  
die unaufgeschlossene und zurückgegangene  
zusammen, den andern behandle man

zurückgegangenen Phosphorsäure wie vorher angegeben mit citronensaurem Ammon und bestimme in dem Rückstand von dieser Behandlung, nach dem Glühen desselben mit etwas kohlensaurem Natron die Phosphorsäure, wie bei der Phosphoritanalyse angegeben. So erhält man durch Differenz die zurückgegangene, gleichzeitig aber auch die unaufgeschlossene.  $\gamma$ ) Gemeinsame Bestimmung der löslichen und zurückgegangenen Phosphorsäure. Diese bietet ganz ähnliche Unannehmlichkeiten, wie die directe Bestimmung der zurückgegangenen Säure, und daher wird man auch am besten thun, die indirecte Bestimmungsmethode anzuwenden. Man bestimmt zuerst die Gesammtphosphorsäure, laugt dann mit citronensaurem Ammon aus und bestimmt die unaufgeschlossene, wodurch man aus der Differenz das gewünschte Resultat erhält.

Nach R. Warington (1) giebt das Erschöpfen der Superphosphate mit heissem Wasser mehr oder weniger lösliche Phosphate, je nach Umständen, als das Erschöpfen mit kaltem Wasser. Enthalten die Superphosphate lösliche Thonerdeverbindungen, so werden sich weniger lösliche Phosphate ergeben, wenn sie mit Wasser gekocht werden, als wenn das Erschöpfen mit kaltem Wasser geschieht und zwar ist der Unterschied sehr bedeutend. Wird eine kalte Lösung von Superphosphat mit Alaun oder einem anderen löslichen Thonerdesalz behandelt, so bleibt die Flüssigkeit klar, wird jedoch gekocht, so entsteht ein beträchtlicher Niederschlag von Thonerdephosphat, der sich beim Erkalten wieder löst, wenn derselbe nicht zu groß war. Es scheint danach, als ob Schwefelsäure und Phosphorsäure ihre Affinität zur Thonerde je nach der Temperatur wechselten, daß also in der Kälte die Affinität der Schwefelsäure zur Thonerde, in der Hitze die der Phosphorsäure größer wäre. Die meisten kalt bereiteten Lösungen der Super-

Phosphor-  
säurebestim-  
mung in  
Superphos-  
phaten.

(1) Chem. News 22, 205.

Phosphor-  
säurebestim-  
mung in  
Superphos-  
phaten.

phosphate werden Spuren von Thonerde ergeben, auf welche Art die Superphosphate auch dargestellt worden sind. Die Reaction der Eisensalze auf Superphosphatlösungen ist gänzlich verschieden. Lösliche Eisensalze geben sogleich in der Kälte einen Niederschlag und werden folglich nie, außer in Spuren, in den Superphosphatlösungen gefunden werden. Aus diesen Betrachtungen geht hervor, daß die Superphosphate immer kalt ausgezogen werden müssen. Die größte Menge Phosphorsäure scheint gelöst zu werden, wenn nach völligem Erschöpfen mit kaltem Wasser der Rückstand gekocht wird. Die beste Methode, die löslichen Phosphate auszuziehen, ist nach Verf. folgende: 10 g sorgfältig gemischter Probe werden in einer Reibschale mit Wasser befeuchtet und mit dem Pistill fein zerrieben, hierauf mehr Wasser zugegeben und das Ganze gut gerührt, dann die Flüssigkeit sammt dem feinen Pulver in eine Flasche gegossen. Der Rückstand wird wieder zerrieben und mit Wasser angerührt und so fortgefahren, bis Lösung und feines Pulver sich in der Flasche befinden, dann wird die Flasche während drei Stunden öfters geschüttelt. Wurde ein Liter Wasser zum Erschöpfen gebraucht, so entsprechen 100 cc dieser Lösung einem Gramm Superphosphat. Die Bestimmung der Phosphorsäure in der wässerigen Lösung geschieht nach verschiedenen Methoden. Die gewöhnlichste ist, die Phosphorsäure mit Ammoniak als Calciumtriphosphat zu fällen, entweder mit oder ohne Zusatz von Chlorcalcium, je nach der in der Flüssigkeit enthaltenen Kalkmenge. Andere gewöhnlich angewandte Methoden sind die Fällung mit Magnesia oder mit Uran. Die Fällung mit Uranacetat kann nicht benutzt werden, wenn Thonerde in irgend wesentlicher Menge vorhanden ist, außer das Thonerdephosphat werde zuerst mit essigsaurem Ammoniak zersetzt und getrennt bestimmt. Die Uranmethode ist sehr gut bei Bestimmung des Gewichts, volumetrisch ist sie etwas weniger genau. Die Magnesiamethode ist unter allen Umständen vortheilhaft

und verdient großes Zutrauen. Die Lösung der Superphosphate wird mit einem Ueberschuß von oxalsaurem Ammoniak behandelt, der oxalsaure Kalk abfiltrirt und das Filtrat mit Citronensäure, Ammoniak und Magnesiamixtur behandelt. Die gewöhnliche Methode der Bestimmung als Tricalciumphosphat ist für technische Proben genau genug, wenn richtig verfahren wird. Wenn bei Ueberschuß von Kalk die Lösung mit einem wesentlichen Ueberschuß von Ammoniak gefällt wird, so erhält man Tricalciumphosphat, welches wesentlich mehr Kalk enthält, als es sollte und das Resultat wird stets zu hoch. Dieser Fehler wird beseitigt, sobald man den Niederschlag wieder löst und nochmals fällt, jedoch kann derselbe gleich anfangs vermieden werden, wenn man nur so viel Ammoniak zusetzt, daß rothes Lackmuspapier eben gebläut wird. Ein Fehler verschiedener Art entsteht durch das zu lange Waschen des Calciumtriphosphats, um dasselbe von den Sulfaten zu befreien. Die letzten Waschwasser enthalten dann etwas Kalk. Folgende Resultate wurden bei der Analyse zweier Superphosphate nach den besprochenen Methoden erhalten:

Phosphor-  
säurebestim-  
mung in  
Superphos-  
phaten.

|     | Als Calcium-<br>phosphat | Als Magnesium-<br>phosphat | Als Uran-<br>phosphat |
|-----|--------------------------|----------------------------|-----------------------|
| I.  | 24.65, 24.55             | 24.19                      | 24.90                 |
| II. | 17.8                     | 16.82                      | 16.50.                |

Die Bestimmungen der unlöslichen Phosphate in den Superphosphaten sind gewöhnlich unrichtiger, als die der löslichen; die Resultate sind gewöhnlich zu hoch. Nach Warrington wird das Superphosphat, welches aus gleichen Gewichten Cambridge-Coprolith und Schwefelsäure bereitet wurde, immer 32 Proc. Phosphate als Tricalciumphosphat berechnet enthalten und alle Salpeter erzeugenden Stoffe werden die Procentmenge der Phosphate vermindern. Der wissenschaftliche Chemiker findet dann nicht selten 40 Proc. Der Grund dieses Irrthums liegt darin, daß weniger Mühe auf die Bestimmung der unlöslichen als auf die Bestimmung der löslichen Phosphate angewandt wird; die in Wasser

Phosphor-  
säurebestim-  
mung in  
Superphos-  
phaten.

unlöslichen Phosphate werden einfach in Säure gelöst und mit einem Ueberschuß von Ammoniak gefällt, ohne sich um die Reinheit des Niederschlags zu bekümmern. Am zweckmässigsten ist es, zuerst die löslichen und die unlöslichen Phosphate zusammen zu bestimmen und darauf die löslichen allein und dieselben von den Gesamtposphaten abzuziehen. Wenn die Superphosphate nicht mit Eisen oder Thonerde enthaltendem Material dargestellt wurden, wird die Fällung der salzsauren Phosphatlösung mit einer begrenzten Menge Ammoniak ziemlich genaue Resultate geben, in allen anderen Fällen muß die salzsaure Lösung so genau als möglich, ohne daß ein Niederschlag entsteht, neutralisirt, dann mit oxalsaurem Ammoniak gefällt und die filtrirte Lösung mit Citronensäure und Magnesiamixtur gefällt werden.

Nach A. E. Davies (1) ist der einzige Weg, um bei der Bestimmung der Phosphorsäure in Superphosphaten richtige und übereinstimmende Resultate zu erhalten der, die Phosphorsäure getrennt vom Kalk zu bestimmen. Zu dem Ende fällt Derselbe die Phosphate zuerst mit Ammoniak, löst dieselben in Essigsäure, fällt den Kalk mit Oxalsäure und bestimmt im Filtrat die Phosphorsäure als phosphorsaure Magnesia.

Phosphor-  
säurebestim-  
mung.

C. E. Munroe (2) ist es gelungen, der Rose'schen Methode der Phosphorsäurebestimmung eine wesentliche Verbesserung beizufügen. Man löst das Phosphat in möglichst wenig Salpetersäure, fällt heiß mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, versetzt dann die Lösung mit etwas salpetersaurem Quecksilberoxyd und fügt reines Natronhydrat zu bis eben ein bleibender rother Niederschlag entsteht. In dem Filtrat findet man jetzt mit Molybdän-

(1) Chem. News 33, 220; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 860. —

(2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 280 (Corresp.); Ann. Chem. Pharm. 159, 276; Sill. Am. J. [3] 1, 329; Chem. News 34, 18, 51 (vgl. 33), 167; Bull. soc. chim. [2] 16, 90.

säurelösung keine Spur Phosphorsäure. Man trocknet den Niederschlag, der aus phosphorsaurem Quecksilberoxydul mit wenig freiem Quecksilberoxyd besteht, trennt denselben sorgfältig vom Filter, mischt in einem Porcellantiegel innig mit einer gewogenen Menge Kupferoxyd, legt das Filter auf das Oxyd und glüht das Ganze. Danach wird mit ein paar Tropfen Salpetersäure befeuchtet und ganz gelinde bis zum constanten Gewicht geglüht. Was Tiegel und Kupferoxyd an Gewicht zugenommen haben ist Phosphorsäure. Auf diese Weise läßt sich die Phosphorsäure von allen Basen ausser von Eisenoxyd und Uranoxyd trennen. Die Trennung von Thonerde ist vollkommen und die Resultate sehr befriedigend.

Phosphor-  
säurebestim-  
mung.

Nach A. Adriaansz (1) wird die Abscheidung der Phosphorsäure aus ihren Lösungen mit salpeters. Wismuthoxyd nach Chancel (2) in hohem Grade beeinträchtigt durch grössere Mengen von Thonerde, namentlich aber von Eisenoxyd.

Nach J. König (3) können Ammonsalze, wenn sie in grosser Menge vorhanden sind, die Fällung der Phosphorsäure durch Molybdänsäure mehr oder minder beeinträchtigen. Am nachtheiligsten wirken in dieser Hinsicht oxals. und citronens. Ammon. Bei einem Ueberschuss an diesen Salzen wird die Phosphorsäure entweder gar nicht oder nur theilweise durch Molybdänsäure niedergeschlagen.

Fällung der  
Phosphor-  
säure durch  
Molybdän-  
säure.

E. Richters (4) macht darauf aufmerksam, daß ausser grösseren Mengen freier Salzsäure auch gewisse Salze der Fällung der Phosphorsäure durch molybdäns. Ammon entgegen wirken können. Dagegen begünstigt die Gegenwart von *salpeters. Ammon* die Bildung des Niederschlags ausserordentlich und empfiehlt sich dieses Salz auch zum Auswaschen des phosphormolybdäns. Ammons. — Richters

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 478 aus Arch. néerland. 5. —

(2) Jahresber. f. 1860, 622. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 305. —

(4) Dingl. pol. J. 188, 188; Zeitschr. anal. Chem. 1871, 469.

et einige Bemerkungen bezüglich *Phosphorsäureniederschlag* bei.

W. Jani (1) stellte Versuche an, in welchem Einflusse essigsaure, phosphorsaure Ammoniak und Citronensäure mit Blutlaugensalz bei der Titration mit Uran sei, da bei der Bildung von Ferrocyankalium aus titrirten essigsauren Salzen durch Neutralisiren mit Essigsäure Störungen unerlässlich, erst zu untersuchen und für sich nicht schon störend. Die Versuche zeigten, dass Essigsäure schädlich wirken, Citronensäure phosphorsaurem Uranoxyd in beträchtlichen Quantitäten beeinträchtigen, dass aber der Einfluss des Chlorammoniaks, so störend bei der Titration in keiner Weise, wenn dieselben in erheblicher Menge vorhanden sind, die durch deren Gegenwart entgegengesetzter Richtung verursachten Fehler liege, so dass trotzdem unter gewissen Umständen die Titration stets möglich ist. Titrirung von Superphosphaten dürfte, vollkommen möglich sein. Ein Vortheil wenn man unter allen Umständen die Verbindungen auf fast gleiche Weise nach Jani erreicht, wenn man die essigsauren Salze als solche zur Titration ganz fallen lässt, statt

(1) Chem. Centr. 1871, 829.

Natron mittelst einer Pipette bis zur Erzeugung einer deutlich alkalischen Reaction zusetzt und dann mit ein paar Tropfen Essigsäure schwach ansäuert. Bei Gegenwart von Kalksalzen, z. B. in aufgeschlossenen Düngemitteln, kennzeichnet sich der Punkt, wo man mit dem Zusatz des Alkali's aufhören soll, sehr deutlich durch Entstehung eines Niederschlags von basisch-phosphorsaurem Kalk. Im Anschluß an diese Untersuchungen hat Jani festzustellen gesucht, ob bei Gegenwart von phosphorsaurem Eisenoxyd oder von phosphorsaurer Thonerde ein Theil der Phosphorsäure aus dem Niederschlage mit zur Bestimmung durch Uran gelange. Es zeigte sich bei phosphorsaurem Eisenoxyd, daß allerdings eine Lösung in geringem Maße stattfand. Da jedoch nach längerem Kochen ein Plus an Phosphorsäure erst bei Gegenwart größerer Mengen von Eisenoxyd sich bemerkbar machte, so wird in den meisten Fällen der Fehler, den man begeht, sehr unbedeutend sein, wenn man die Phosphorsäure des phosphorsauen Eisenoxyds als unlöslich bei der Titration betrachtet. Anders gestaltet sich die Sache bei der phosphorsauen Thonerde. Es gelingt da stets, selbst stark auftretende Uranreactionen durch Kochen wieder verschwinden zu lassen, so daß wieder cubikcentimeterweise im Zusatz des Urans fortgefahren werden kann.

Phosphor-  
säuretitrirung  
mittelst Uran-  
lösung.

E. W. Parnell (1) weist die Unlöslichkeit der phosphorsauen Ammoniakmagnesia in ammoniakalischer, einen Ueberschuß von Magnesia enthaltender Flüssigkeit nach. Wird also bei Fällungen ein Ueberschuß von Magnesia angewandt, so ist auf die Löslichkeit des Niederschlags nicht Rücksicht zu nehmen. Auch überschüssiges Natriumphosphat wirkt in ammoniakalischer Flüssigkeit wie Magnesia. Die Fällung soll in verdünnter heißer ammo-

Fällung der  
phosphor-  
Ammoniak-  
Magnesia.

(1) Chem. News 22, 145; Bull. soc. chim. [2] 18, 90; Chem. Centr. 1871, 361.



niakalischer Lösung ausgeführt werde  
Niederschlag frei von mitgerissener Ma

A. H. Allen (1) bemerkt, es sei  
phorsaure oder arsensaure Ammoniakn  
scheidung von einander durch Silbernit  
säure zu lösen, die gelbe Farbe des  
die braune des arsensauren Silberoxy  
wenn man die trockenen Salze mit  
gieße. Auf diese Weise sei die Reacti  
die Salze in Lösung seien. Die Nieder  
Reaction durch Waschen vom Ammonis  
sonst ein Irrthum entstehen könne  
Silberoxyd. Essigsäure löst sowohl  
arsensaures Silberoxyd, letzteres sch  
Wenn Essigsäure vorsichtig zu einer Mi  
Salze gesetzt wird, so löst sich das  
zuerst und die braune Farbe des arse  
tritt dann hervor. Wenn nach Zus  
Menge Essigsäure die Flüssigkeit filtri  
das gelöste phosphorsaure Silber auf Zi  
an dem entstehenden gelben Niedersch  
doch ist diese Reaction unsicher.

R. E. O. Puller (2) untersuchte,  
hältnissen die Bestimmung des Arse  
Ammoniummagnesiumarseniat und als  
nanesten Resultate giebt. Das Arsen  
so wenig löslich und wird durch Ko  
ändert, daß es gut zu quantitativen Be  
werden kann. Läßt man das Schwef  
digen Abscheidung längere Zeit mit  
gesättigter Flüssigkeit stehen, so mis  
trisulfid Schwefel bei. Dieser Schwefel k

(1) Chem. News 24, 119. — (2) Zeitschr.  
Zeitschr. Chem. 1871, 408.

kohlenstoff ausgezogen werden. Vertreibt man aber den überschüssigen Schwefelwasserstoff nach beendigter Fällung durch Kohlensäure, so enthält das Arsentrisulfid keinen Schwefel beigemengt. Bei 100° verliert das Schwefelarsen alle Feuchtigkeit, jedoch kann ohne Verlust bis 160° erhitzt werden. Arsenige Säure muß, um durch Schwefelwasserstoff vollständig gefällt zu werden, in stark saurer Lösung sein. Auch der Schwefel, der mit Schwefelarsen niederfällt, wenn die Lösung Eisenchlorid enthält, kann durch Schwefelkohlenstoff ausgelaugt werden. Der durch Schwefelwasserstoff aus einer Lösung von Arsensäure hervorgebrachte Niederschlag ist ein Gemisch von Arsentrisulfid und Schwefel, der ebenfalls durch Schwefelkohlenstoff ausziehbar ist. Löst man das gefällte Schwefelarsen in Ammoniak, filtrirt vom nicht gelösten Schwefel, fällt aus dem Filtrat das Schwefelarsen durch Salzsäure, so ist die beigemengte Schwefelmenge viel geringer und das Ausziehen durch Schwefelkohlenstoff sehr leicht. Es läßt sich auch das gewogene Gemisch von Schwefel und Schwefelarsen oxydiren, die Schwefelsäure durch Chlorbaryum fällen und so das Arsen indirect bestimmen. — Bezüglich der Bestimmung des Arsens als Ammoniummagnesiumarseniat untersuchte Puller zunächst die Löslichkeitsverhältnisse dieses Salzes. 1 Th. des wasserfreien Niederschlags löst sich in 2784 Th. Wasser; in 15904 Th. eines Gemisches von 1 Th. Ammoniak und 3 Th. Wasser; in 1386 Th. einer Lösung von 1 Th. Salmiak in 60 Th. Wasser; in 886·7 Th. einer Lösung von 1 Th. Salmiak in 7 Th. Wasser; in 2879 Th. einer Mischung von 1 Th. Salmiak, 10 Th. Ammoniak (0·96 spec. Gew.) und 60 Th. Wasser; in 32827 Th. der Magnesiamischung von Fresenius; in 4389 Th. einer Lösung von 5 Th. Ammoniumnitrat in 250 Th. Wasser; in 2561·5 Th. einer Lösung von 3 Th. Chlorkalium in 200 Th. Wasser; in 1422 Th. einer ammoniakalischen Auflösung von 3·5 g Weinsäure in 250 cc und in 933·5 Th. einer schwach ammoniakalischen Auflösung von 2·5 g Citronen-

Arsenbestimmung.

re in 250 cc Wasser. Das Ammoniummagnesiumarseniat  
 t an der Luft oder über Schwefelsäure getrocknet die  
 sammensetzung  $(\text{NH}_4)\text{MgAsO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Bei  $100^\circ$  ge-  
 cknet  $2[(\text{NH}_4)\text{MgAsO}_4] + \text{H}_2\text{O}$ . Nach Wittstein's Me-  
 de oder in Sauerstoff vorsichtig geglüht geht das Salz  
 au in  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$  über. Die Zersetzung des getrockneten  
 ederschlags durch Glühen mit Schwefel und nachheriges  
 ügen der Magnesia lieferte keine genauen Resultate;  
 hl aber giebt die Zersetzung mit saurem Ammonium-  
 fat genügende Resultate, wenn man den Glührückstand  
 langt und den Gehalt an Magnesiumsulfat darin bestimmt.  
 i dem Fällen von Natriumarseniat durch Magnesia-  
 schung fällt eine geringe Spur von basischem Magnesium-  
 fat mit nieder. Die Lösung des Niederschlags in Salmiak  
 aber so bedeutend, daß man mit einer Fällung sich  
 ntügen kann. Für je 16 cc des Filtrats soll man 1 mg  
 $\text{I}_2\text{MgAsO}_4$  zu der gewogenen Menge addiren. Arsenige  
 ore führt man am besten durch Einleiten von Chlor in  
 talischer Lösung in Arsensäure über. Daß Arsentrisulfid  
 ch Schwefel und Schwefelammonium in eine Lösung  
 ergeführt würde, aus der durch Magnesiagemisch das  
 en gefällt werde, kann Puller nicht bestätigen. —  
 e Resultate bei Bestimmung des Arsens als Uranoxyd-  
 eniat fand Puller sehr genau. Dieser Niederschlag, den  
 igsaurer Uran in einer Lösung von Arsensäure hervor-  
 ngt, ist in Wasser und Essigsäure nicht löslich. Seine  
 scheidung wird durch Kochen beschleunigt, das Absetzen  
 ch Zusatz einiger Tropfen Chloroform befördert. Wenn  
 n den Niederschlag mit Ammoniumnitrat befeuchtet oder  
 Sauerstoffstrom glüht, erhält er die Zusammensetzung  
 $(\text{rO}_4)\text{As}_2\text{O}_7$ .

J. Trapp (1) leitet zur quantitativen Bestimmung  
 : Arsens in Vergiftungsfällen das im Marsh'schen

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 18, 129.

Apparat erzeugte Arsenwasserstoffgas in Silberlösung, wo-  
 durch metallisches Silber ausgeschieden wird, während das  
 Arsen als arsenige Säure in Lösung bleibt und dann als  
 Schwefelarsen gefällt und bestimmt wird, nachdem das  
 überschüssige Silbernitrat durch Chlornatrium zersetzt ist.  
 Sind geringe Mengen von Arsen zu vermuthen, so vereinigt  
 Er die qualitative und die quantitative Bestimmung, indem Er  
 einen Arsenspiegel erzeugt und das entweichende Gas in  
 Silberlösung leitet. Bei grösseren Arsenmengen bestimmt  
 Er das Arsen in einem Theil qualitativ, in einem anderen  
 quantitativ. Endlich rath Trapp, das bei der Marsh'schen  
 Probe entweichende Gas stets durch Silberlösung zu leiten,  
 indem diese Lösung zur Unterscheidung des Arsens vom  
 Antimon dienen kann. Antimonwasserstoff scheidet nämlich  
 durch Silberlösung geleitet Antimon entweder als solches  
 oder als Antimonsilber ab, während die Flüssigkeit keine  
 Spur Antimon enthält.

Arsenbestim-  
mung.

E. Waitz (1) behandelt die wichtigsten Bestimmungs-  
 methoden des Arsens in maassanalytischer Beziehung : 1)  
 die Methoden, welche die Gegenwart von *arseniger Säure*  
 voraussetzen und zwar die Bestimmung der arsenigen Säure  
 a) mittelst freien Jods, b) mittelst sauren chromsauren  
 Kali's, c) mittelst übermangans. Kali's; 2) die Methode,  
 welche die Gegenwart von *Arsensäure* voraussetzt, d. h.  
 deren Bestimmung mittelst essigs. Uranoxyds.

Arsenbestim-  
mung durch  
Maassanalyse.

F. A. Cairns (2) hat das von Elliott (3) beziehungs-  
 weise von Ullgren (4) beschriebene Verfahren der Kohlen-  
 stoffbestimmung im Roheisen vermittelt Oxydation durch  
 Chromsäure und Schwefelsäure auch für die Bestimmung  
 des Kohlenstoffs der Knochenkohle, des Graphits, des  
 Anthracits u. s. w. angewandt. Die Ergebnisse der in  
 kürzerer Zeit ausführbaren Versuche zeigen eine gute

Kohlenstoff-  
bestimmung.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 158 bis 183. — (2) Am. Chemist  
 1871, 2, 140. — (3) Jahresber. f. 1869, 877. — (4) Jahresber. f.  
 1862, 557.

Uebereinstimmung mit den durch stoffgas erhaltenen.

Kohlensäure-  
bestimmung.

A. R. v. Schrötter (1) beschreibt zu handhabenden Apparat Kohlensäure im *Leuchtgas*, der konstruirt worden sei und bereits durch bewährt habe.

C. Stammer (2) beschreibt Methode zur Bestimmung der Kohlenstoffe der Zuckerfabriken unter Benutzung des angewandten Apparats.

Bestimmung  
des Silicium-  
gehalts von  
Gusseisen und  
Stahl.

Boussingault (3) bestimmt Gusseisens und Stahls auf trockener einem Platinschiffchen abgewogenes Glühen in einer Muffel oder dann in einem trockenen Salzsäure. Hierbei entweicht das Eisen als Kieselsäure als rein weisse Masse angewandten Eisentheilchen zurück Reinheit der Kieselsäure zu überzeugeth selbe nur mit etwas Flusssäure und Salzsäure zu übergiessen, sie muß sich flüchtigen.

Alkalibestimmung  
in  
Silicaten.

J. L. Smith (4) hat seine Methode der Silicate mit kohlensaure weiter ausgebildet. Zur Darstellung Kalks löst er möglichst reinen kohlensauren Salzsäure, erwärmt Marmorüberschuß und fügt zur vorhandener Magnesia und phosphorsäure.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 33 200, 868. — (2) Ann. chim. phys. [4] 1 Pharm. 150, 82; Sill. Am. J. [3] 1, 26 284; Am. Chemist [2] 1, 404; Bull. (5) Jahresber. f. 1858, 662.

wasser oder Kalkmilch aus reinem Kalk bis zur alkalischen Reaction hinzu. Die filtrirte und mindestens auf 70° erhitzte Flüssigkeit fällt Er mit kohlensaurem Ammoniak. Den so erhaltenen kohlensauren Kalk wäscht Er auf einem Filter mit destillirtem Wasser sorgfältig aus. Derselbe enthält höchstens Spuren von kohlensaurem Strontian, die bei der Silicatanalyse nicht im mindesten schaden. Den Salmiak reinigt Smith durch Lösen von sublimirtem Salmiak in Wasser, Filtriren, Verdampfen des Filtrats bis zur Krystallhaut und Umrühren, um die Krystalle klein zu erhalten. Wenn die Hälfte bis Zweidrittel des Salmiaks sich ausgeschieden haben, gießt Er die Flüssigkeit ab, ohne zu warten bis sie kalt ist, wirft die Krystalle auf ein Baumwollfilter und trocknet sie bei gewöhnlicher Temperatur. Zur Analyse dienten lange Zeit die gewöhnlichen Platintiegel; dabei stellte sich jedoch durch Verflüchtigung ein wenn auch kleiner Verlust an Alkali heraus. Deshalb wendet Smith jetzt zur Analyse von  $\frac{1}{2}$  bis 1 g Silicat verlängerte, schwach conische Tiegel mit abgerundetem Boden und Deckel an von 95 mm Länge, 22 mm Durchmesser an der Oeffnung, 16 mm Durchmesser am Boden. Diese Form der Tiegel erlaubt, den Theil, der die Mischung enthält, stark zu erhitzen, während der obere Theil unter der Rothgluth bleibt. Man erhitzt 25 bis 30 Minuten auf dem Gebläsetisch in leicht geneigter Stellung; doch genügt auch die Hitze eines Bunsen'schen Brenners. Smith wendet einen einfachen, näher beschriebenen billigen Gasofen an, mit welchem sich alle Silicatschmelzungen ausführen lassen. Zur Analyse werden 0.5 bis 1 g des fein gepulverten Silicats in einer glasirten Porcellanreibschale mit etwa dem gleichen Gewicht Salmiak innig zusammengerieben, dazu werden 8 Th. kohlensaurer Kalk in drei bis vier Portionen gegeben und nach jedem Zusatz innig gemischt. Diese Mischung wird in den Tiegel gebracht, den man sanft aufklopft. Beim Erhitzen wird oben an der Mischung angefangen und allmähig gegen das untere Ende fortge-

Alkalibestimmung in Silicaten.

Alkalische Lösung in Wasser.

schritten, bis aller Salmiak zer-  
nun verstärkt und das Ganze  
Rothgluth erhalten. Nach dem 1  
gesinterte oder geschmolzene 3  
eine Platin- oder Porcellanschale  
80 eben Wasser übergossen. 2  
die Masse wie gebrannter Kalk  
zum Sieden befördert werden  
völlig zergangen ist, hat man  
als Hydrat gelöscht, etwas Kal-  
säure und anderen Bestandtheil  
Zertheilung. In Lösung befi-  
des bei der Operation entstand  
Gesamtmenge der in dem M  
als Chloride. Man filtrirt nun  
Carbonat ab, indem man unter F  
wiederholt kohlens. Ammoniak  
moniak zusetzt. Hiernach sind  
kalien in Lösung. Diese wird  
schale eingedampft, der Salmi  
verjagt und die zurückbleibend  
schwachen Rothgluth ausgesetzt  
kalten werden dieselben gewog

Trennung  
von Kalk und  
Katron.

Th. Schlösing (1) emp-  
rullas der Trennung von Kalk  
überchlor. Salze. Er wendet  
zu dessen Darstellung chlor.  
Erwärmen bis zur Teigconsistenz  
wandelt, das Product mit mög-  
Zurücklassung von Chlorid und  
die syrupartige Lösung mit ein-  
lösung vermischt wird, worauf

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 479; Cor-  
Zeitschr. Chem. 1871, 491; Chem. Ce

chlors. Ammoniak in grossen Krystallen abscheidet. Das-  
selbe muß ohne Rückstand flüchtig sein. Es wird mit  
schwachem Königswasser erhitzt, wodurch ein Gemisch von  
Ueberchlorsäure, Salpetersäure und Salzsäure entsteht,  
welches sich wie reine Ueberchlorsäure verhält, indem es  
die Chlortüre und Nitrate der Alkalien bei hinreichendem  
Erhitzen vollständig zersetzt. Es ist deshalb nicht noth-  
wendig, nach Angabe von Serullas zur Bestimmung des  
Chlors und der Schwefelsäure überchlors. Silber oder Ba-  
ryum anzuwenden, da die durch Silbernitrat und Baryum-  
chlorid hinzugebrachten Säuren nachher durch die Ueber-  
chlorsäure ausgetrieben werden. Man übergießt das Ge-  
menge der Chloride und Nitrate der Alkalien mit dem er-  
wähnten Ueberchlorsäuregemisch, dampft ab bis die Ent-  
wicklung der zuletzt auftretenden dicken weissen Dämpfe  
beendet ist und läßt abkühlen. Das überchlors. Kali wird  
mit 30-procentigem Alkohol ausgewaschen und auf ein  
Filter gebracht. Es hält, je grösser die Menge des an-  
wesenden Natronsalzes ist, um so mehr davon zurück.  
Man löst es daher abermals in möglichst wenig heissem  
Wasser und dampft wieder zur Trockne ein, worauf ein  
zweimaliges Waschen mit Alkohol alles Natron entfernt  
und der vorher auf 250° erhitzte Rückstand gewogen wird.  
Die alkoholische Lösung des überchlors. Natrons wird in  
einem kleinen langhalsigen Kolben eingedampft, wobei sich  
das Salz zersetzt. Man nimmt mit Wasser auf und ver-  
dampft in einer Platinschale. Das so erhaltene Chlor-  
natrium enthält aber in der Regel eine geringe Spur von  
überchlors. Kali, weshalb es in Sulfat zu verwandeln ist.  
Die mitgetheilten analytischen Belege zeigen gute Ueber-  
einstimmung.

Trennung  
von Kali und  
Natron.

Tuchschmid (1) theilt eine Methode zur Bestimmung  
des Natriumhydrats neben Natriumcarbonat mit. Eine Lö-

Bestimmung  
des Natrium-  
hydrats neben  
Natriumcar-  
bonat.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 625 (Corresp.); Zeitschr. Chem.  
1871, 604; Bull. soc. chim. [2] 18, 261.





Differenz der nach einem und demselben Verfahren erhaltenen Bestimmungen ergibt : Kalkbestimmung.

|                                                                                    |            |
|------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| bei den Bestimmungen als Aetzkalk . . . . .                                        | 0·11 Proc. |
| bei den directen Bestimmungen als kohlen. Kalk . .                                 | 0·04 „     |
| bei den durch kohlen. Ammon vermittelten Bestimmungen als kohlen. Kalk . . . . .   | 0·03 „     |
| bei den Bestimmungen als schwefels. Kalk . . . .                                   | 0·03 „     |
| bei den Mittelzahlen aller Bestimmungen als kohlen. oder schwefels. Kalk . . . . . | 0·03 „     |

Als die Methode, welche am geschwindesten zum Ziele führt, muß die vorsichtig ausgeführte directe Ueberführung des oxals. Kalks in kohlen. Kalk betrachtet werden, welche freilich Aufmerksamkeit erfordert. Uebrigens ist ein länger fortgesetztes Erhitzen, wenn es nur das rechte Maß nicht überschreitet, das heißt wenn jedes deutliche Glühen des Tiegels vermieden wird, von sehr geringem Einfluß.

Nach E. Filhol und J. Melliès (1) läßt sich die Thonerde mit Hilfe von Jod von allen Metallen trennen, deren Jodverbindungen in Wasser löslich sind. Man versetzt die Lösung mit Schwefelnatrium, wodurch die Thonerde als Hydrat und die Metalle als Sulfide gefällt werden. Bei Zusatz eines Jodüberschusses zu der Flüssigkeit werden die Schwefelmetalle in lösliche Jodide verwandelt, während die Thonerde mit Schwefel gemischt zurückbleibt. Abseheidung der Thonerde.

Nach R. C. Moffat (2) ist die Methode der Nachweisung von Alaun im Mehl und Brod nach Horsley (3) nicht zuverlässig. Nach derselben soll das Brod kurze Zeit mit Essig behandelt, dann die Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt werden, worauf wenn Alaun zugegen ist eine alkoholische Kampescheholzlösung damit eine blaue Färbung erzeugen soll. Nach Moffat läßt sich am sichersten Alaun in Mehl und Brod mit Hülfe eines alkoholischen Nachweis von Alaun im Mehl und Brod.

(1) Ann. chim. phys. [4] 33, 64. — (2) Am. Chemist [2] 1, 365.  
— (3) Jahresber. f. 1862, 590.

Kampescheholzauszugs ohne alle vorherige Vorbereitung folgendermaßen entdecken: 120 Gran Kampescheholz werden während 18 Stunden mit 8 Unzen Methylalkohol digerirt, dann abfiltrirt. Die Flüssigkeit wird durch alaunfreies Brod blafsgelb oder strohfarben, während bei Gegenwart von Alaun die Farbe dunkelroth wird. Nach Moffat soll Alaun zum Weißmachen des Brodes nicht so häufig angewandt werden, als man glaubte.

Aufschlie-  
fung des  
Chromeisen-  
steins.

R. Hitchcock (1) empfiehlt, zur Aufschließung des Chromeisensteins 0.3 g des Minerals in einem geräumigen Platintiegel mit dem 6-fachen Gewicht Fluorammonium und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu erhitzen, bis die freigemachte Säure ausgetrieben ist. Hierauf soll ein kleines Stück saures Kaliumsulfat zugesetzt, bis zum ruhigen Fluß erhitzt und die Masse einige Zeit in diesem erhalten werden. Nach dem Erkalten sei dieselbe mit einem Gemisch von 4 Th. kohlen. Natronkali und 1 Th. Salpeter zu mischen, zu schmelzen und 15 Minuten in ruhigem Fluß zu erhalten, hierauf in kochendem Wasser zu lösen und vom Eisen abzufiltriren. Da letzteres stets chromhaltig ist, so soll dasselbe nochmals, erforderlichen Falls sogar wiederholt mit kohlen. Natronkali und Salpeter geschmolzen werden. Das Chrom lasse sich nun aus den vereinigten Filtraten, die circa 200 cbcm betragen sollen, durch Ansäuern mit Salzsäure, Reduciren mit schwefliger Säure und Fällen mit Ammoniak bestimmen. Ist Mangan vorhanden, so muß dasselbe in der alkalischen Lösung bestimmt werden.

J. E. Stoddart (2) bespricht die Zersetzung des Chromeisensteins nach der Methode von Storer (3). Er rieb 0.5 g Chromeisenstein zum feinsten Pulver und siebte durch Muslin, behandelte in einer Abdampfschale in der

(1) Sill. Am. J. [3] 3, 204. — (2) Chem. News 22, 284. —  
(3) Jahresber. f. 1869, 836.

Hitze mit Salpetersäure und chlors. Kali während einer Stunde. Das Unzersetzte wurde hernach mit Soda und salpeters. Kali geschmolzen; die mit Wasser aufgenommene Schmelze gab noch einen bedeutenden Niederschlag von chroms. Blei. Hiernach bleibt trotz einstündigem Erhitzen mit chlors. Kali und Salpetersäure doch noch sehr viel unzersetztes Mineral, daher diese Methode der Aufschliessung nicht vortheilhaft ist.

J. Clark (1) verfährt zur Bestimmung des Chroms in Erzen wie folgt: 25 Gran des fein gepulverten Erzes werden mit 5 Theilen Natronhydrat und 3 Theilen Magnesiumoxyd gemischt und in einem Platintiegel während  $\frac{3}{4}$  Stunden zugedeckt und  $\frac{1}{4}$  Stunde offen der Hitze eines Bunsen'schen Brenners ausgesetzt. Natronhydrat und Magnesia oxydiren das Chrom vollständig. Der Platintiegel wird nun in ein Gefäß mit Wasser gebracht und der Inhalt mit Wasser schliesslich mit von Salpetersäure freier verdünnter Schwefelsäure aufgenommen. Nun wird dem Ganzen noch etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und erhitzt, wobei sich alles bis auf vielleicht etwas Kieselsäure löst. Zu der klaren gelben Flüssigkeit wird nun eine Lösung von schwefels. Eisenoxydulammoniak von bekannter Stärke im Ueberschuss zugesetzt und der Ueberschuss dann mit einer Lösung von saurem chroms. Kali zurücktitirt. Die anderen Bestandtheile des Chromeisensteins werden nach Fresenius bestimmt. Clark findet, dass die Bestimmung des Eisens nach der Methode von Clouet unrichtige Resultate geben muss und hat die verschiedenen Formeln Clouet's (2) für das Verhältniss zwischen Chromoxyd und Eisenoxydul in Chromeisenstein einer besonderen Beachtung unterworfen. Nach dem Schmelzen des Erzes mit Soda nimmt Clouet an, alle Thonerde gehe als Natriumaluminat in Lösung und der Rückstand bestehe, wenn ge-

Bestimmung  
des Chroms  
in Erzen.

(1) Chem. News 24, 286, 304. — (2) Jahresber. f. 1868, 1008.

Bestimmung  
des Chroms  
in Eisen.

böhrig aufgeschlossen worden  
nesia und Kieselsäure, so  
Salzsäure behandelt und ein  
Kieselsäure unlöslich zu machen  
der Flüssigkeit entstehende  
sei. Nach dieser Bestimmung  
und Eisen in allen untersucht  
Verhältniss. Bei einer Reihe  
nach Clouet's Methode zu  
Thonerde löslich machen, so  
trächtliche Menge beim Niede  
reines Eisenoxyd ansah, und  
geführten Chromerzanalysen  
Formeln. Er will damit nicht  
und Chromoxyd in Chromerz  
hältnissen existiren, allein da  
noch andere beigefügt werden

Chromerz-  
steinanalyse.

H. Tamm (1) entgegnet  
Chromerzsteinanalyse, dass  
trotz frei von Thonerde und  
dass Magnesia selbst einen  
Stein ausmache und anderer  
Stoffen zu trennen sei. Er  
Analyse : Der Chromerzstein  
mit Schwefelsäure. Kali's geschmolzen  
zur Rothgluth erhitzt, um das  
entfernen. Da das schwefel-  
säure unlöslich ist, so wird  
und 10 Th. Soda geschmolzen  
übergeführt. Der Tiegel wird  
bis das Lösliche gelöst ist,  
Filtration getrennt. Das  
Eisenoxyd, Kieselsäure, Thon-

(1) Chem. News 34, 305.

ganoxyduloxyd. Die alkalische Lösung enthält Chromsäure, Chrom Eisen  
steinanalyse. Kieselsäure, Thonerde und etwas Manganoxyd. Man bringt nun etwas Lackmuspapier in die Flüssigkeit und rührt unter Zusetzen von Salpetersäure um, bis eben Röthung des Lackmuspapiers eintritt; nun wird ohne Zögern Ammoniak bis zur Bläuung des Probepapiers zugefügt, dann etwas kohlen. Ammoniak. Dadurch fällt Thonerde, Kieselsäure, Manganoxyd und gewöhnlich eine kleine Menge Chromoxyd. Es ist durchaus nothwendig die Operationen schnell aufeinander folgen zu lassen, denn wird nach dem Ansäuern die Säure nicht sofort mit Ammoniak abgestumpft, so wird wesentlich Chromsäure reducirt. Nun wird filtrirt und in der Flüssigkeit das Chrom bestimmt, indem man mit viel Salzsäure ansäuert, wobei durch die sich entwickelnde Salpetrigsäure die Chromsäure rasch reducirt wird. Nach vollendeter Reduction wird Wasser zugesetzt, darauf Ammoniak im Ueberschuß und gekocht. In Lösung befindet sich viel Salmiak, der die Trennung des Chromoxyds vom Alkali unterstützt. Das Oxyd wird drei bis viermal durch Decantation gewaschen, wieder in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt und gewaschen, bis es frei von schwefels. Alkali ist. In 6 bis 7 Stunden ist diese Analyse ausgeführt.

A. Schwarzer (1) hält das Digeriren bei 50 bis 60° Titration des  
Eisenoxys  
mittelst Jod-  
kalium. bei der Bestimmung des Eisens mittelst Jodkalium, wie dieß von Mohr empfohlen wurde, eher für schädlich, als für nützlich. Er erwärmt die Eisenchloridlösung auf 25 bis 30° und setzt nun Jodkalium in fester Form zu derselben. Das Jodkalium bildet, wenn es sich löst, am Boden eine schwere Schicht, die sich deutlich von der übrigen Lösung scheidet und die je nach der Concentration der Eisenlösung durch das ausgeschiedene Jod gelb bis rothgelb gefärbt ist. Wenn die ganze Flüssigkeit diesen Farbenton erlangt hat, so wird sogleich unterschwefligs. Natron zugesetzt, bis

(1) J. pr. Chem. [2] 3, 139; Bull. soc. chim. [2] 16, 260.

e Lösung nur noch schwach g  
 schwarzer einige Tropfen Rh  
 urch sich die Probe, da das Ei  
 ducirt ist, roth färbt. bald al  
 eduction blässer wird und nah  
 elche sie vor dem Zusatz von I  
 intritt des ursprünglichen Farbe  
 r Reduction. Sollte die Reducti  
 cht eintreten, so befördert man  
 dium und Umrühren, wodurch  
 rwirkt wird. Nach beendeter E  
 was Stärkelösung zugesetzt und  
 on bis zur vollständigen Entfärb  
 concentrirten Eisenlösungen, in d  
 ed eine rein gelbe Färbung h  
 then Färbung des Eisenrhodanids  
 ann, gestaltet die Sache sich noch  
 rbt man die Probe durch Rhod  
 st Jodkalium zu, merkt sich der  
 hwereren Jodkaliumschicht, rüh  
 nze Flüssigkeit diesen Ton a  
 rd Stärkekleister zugesetzt und  
 on bis zur Entfärbung austitirt.  
 senlösungen läßt sich diese V  
 das Jod eine rothbraune Färb  
 s Eisenrhodanids nicht deutlich  
 es bei einer concentrirten Jod  
 it der Titrirung bis zur voll  
 isenoxyds abzuwarten, damit die  
 verloren gehe. Bei sehr geringer  
 ung ist es räthlich, etwas abzu

H. Rheineck (1) schlägt v  
 lutlaugensalzes in Färbeflotten

(1) Dingl. pol. J. 222, 154; Chem.

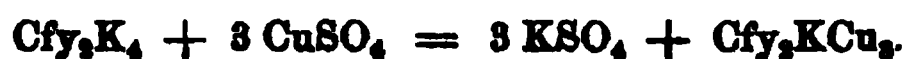
den. Er machte die Beobachtung, daß wenn man zu einer Blutlaugensalzlösung mit oder ohne Zusatz einer Mineralsäure eine Eisenoxydsalzlösung giefse, die zuerst entstehende blaue Färbung verschwinde, darauf die Flüssigkeit bleibend blau und klar werde, hernach trübe aber immer noch blau, bis plötzlich die Erscheinung des Gerinnens auftrete, d. h. die Flüssigkeit sich in eine klare farblose Lösung und einen blauen flockigen Niederschlag scheide. Dieses Gerinnen benutzt Er als Indicator, indem dasselbe schon durch einen halben Tropfen Eisenoxydlösung veranlaßt werde. Der Versuch wird am besten in einer Porcellanschale vorgenommen. Zur Feststellung des quantitativen Verhältnisses dieser Reaction und ihrer Brauchbarkeit zur Bestimmung des Ferrocyan und Eisens wurden Lösungen von bekanntem Gehalt hergestellt aus reinem Ferrocyankalium und aus schwefels. Eisenoxydulammoniak. Letzteres wurde mit Salpetersäure oxydirt. Von beiden Salzen wurde 0.1 Grammäquiv., also 2.11 g von ersterem und 1.96 g von letzterem zu 500 cbcm gelöst. Der Versuch ergab : 1) 10 cbcm Ferrocyankaliumlösung erforderten 13.3 cbcm Eisenlösung; 2) 20 cbcm erforderten 25.8 cbcm; 3) 25 cbcm 32.5; 4) 25 cbcm 32.3; 5) 25 cbcm 32.5. Nach Versuch 4 und 5 verhalten sich die Aequivalente des Ferrocyan zu denen des Eisens wie 25 : 32.3 oder wie 3 : 3.876. Hieraus läßt sich der Schluß ziehen, daß auf 3 Aeq. Ferrocyan 4 Aeq. Eisen oder 2 Aeq. Eisenoxyd kommen. Der auffallende Minderverbrauch an Eisen, dem zugesetzten Reagens, läßt vermuthen, entweder daß der Niederschlag kaliumhaltig sei, oder daß eines der Salze im Wassergehalt von den angenommenen Formeln abweiche. Der Ueberschuß an Salpetersäure in der Eisenlösung ließe Ersteres weniger wahrscheinlich erscheinen. Nimmt man ein Aequivalent Wasser mehr an im Ferrocyankalium oder eines weniger im schwefels. Eisenoxydulammoniak, so passen die Formeln der Salze zu den erhaltenen Zahlen. Der Versuch ergab, daß das Ferrocyan-

Maßanalytische Bestimmung des Eisens und Ferrocyan.



kalium nach der Formel  $\text{CfyK}_2 + 3\text{HO}$  zusammengesetzt ist, das schwefels. Eisenoxydalkali dagegen nach der Formel  $\text{KOFeO}, 2\text{SO}_3 + 5\text{HO}$ . Wegen Verdünnung mit Wasser wurden folgende Versuche angestellt. 10 cbcm Ferrocyanlösung erforderten auf Zusatz von 10 cbcm Wasser 12·3; auf Zusatz von 50 cbcm Wasser 13·1 cbcm und auf Zusatz von 150 cbcm Wasser 13·1 cbcm der Kaliumeisensulfatlösung. Mit noch mehr Wasser wurde die Endreaction zu sehr verzögert und veranlaßte einen zu großen Verbrauch der Eisenlösung. Im Verlauf der Versuche wurde erkannt, daß ein Schwefelsäurezusatz sehr zu empfehlen sei, indem der Salpetersäureüberschuß nicht zu genügen scheint, das Kali vollständig in Lösung zu erhalten. Man darf nicht mit zu verdünnten und nicht mit zu concentrirten Lösungen arbeiten, das richtige Verhältniß wird sich nach einigen Versuchen von selbst ergeben. Als 3 Aeq. Ferrocyankalium = 6·33 g und 4 Aeq. schwefels. Eisenoxydulammoniak = 7·48 g beide zu einem Liter Flüssigkeit gelöst wurden, hatten die Flüssigkeiten die Eigenschaft, genau zu gleichen Raumtheilen zusammengebracht, die Erscheinung des Gerinnens zu geben, wenn mit verdünnter Säure stark angesäuert war. Zweckmäßig war es, bei 10 cbcm mit 50 cbcm zu verdünnen. Anwendung von Wärme ist nicht statthaft wegen der leichten Zersetzbarkeit der Ferrocyanwasserstoffsäure in Blausäure und ein gelbes Ferrocyan Eisen. Eben so wie das Eisen kann man rasch und sicher nach dieser Methode auch das Blutlaugensalz bestimmen. Käuflisches sowie reines wurde in gleicher Weise in Lösung gebracht. Gleiche Raumtheile des ersten verbrauchten mehrmals 11·7 cbcm und des letzten 11·9 cbcm einer Eisenoxydlösung, wonach sich der Procentgehalt des käuflichen zu  $\frac{1170}{11·9} = 98·33$  berechnet. Eine verdünnte Ferrocyankaliumlösung kann man nicht lange vorrätzig halten, dagegen war bei einer Lösung von 10 Proc. nach mehreren Monaten keine Veränderung bemerk-

bar. Sie ist bequem, um sich behufs Verdünnung eine gewisse Menge herauszupipettiren. Nur bei wenigen anderen schweren Metalloxyden findet ein ähnliches Verhalten wie beim Eisenoxyd statt. Demselben am ähnlichsten verhält sich das Uranoxyd, obwohl die Reaktionsgleichung eine andere ist, insofern das Uranoxyd  $\frac{2}{3}$  seines Sauerstoffs bei den Verwandlungen beibehält, d. h. als  $U_2O_3$  Uranyl in die neue Verbindung tritt. Bei Anwendung von essigs. Uranoxydnatron verläuft die Reaction nach der Gleichung  $(U_2O_3)_2Na_2 \cdot 3\bar{A} + CfyK_2 = Cfy(U_2O_3)_2 + 2K\bar{A} + Na\bar{A}$ , worin  $\bar{A} = C_4H_3O_4$ . Die Kupfersalze zeigen weniger deutlich die Erscheinung des Gerinnens als Endreaction. 5 cbcm Ferrocyankaliumlösung verbrauchten 4.5 cbcm einer neutralen Lösung von Kupfervitriol gleichen Gehaltes.  $50 : 45 = 211 : 189.9$ . Da  $1\frac{1}{2} \times 125$  (Aequiv. des Kupfervitriols) = 187.5, so ist die Gleichung :



Auf Zusatz von Salzsäure wurden nur 3 cbcm des Kupferlösung verbraucht,  $5 : 3 = 211 : 126.6$ . Hier hätte sich, wenn der Versuch maßgebend wäre, nur 1 Aeq. Kupfervitriol mit 1 Aeq. Ferrocyankalium umgesetzt. Salpeters. Blei, neutral oder mit Essigsäure angesäuert, zeigte mit Ferrocyankalium eine ähnliche Endreaction, wenn 2 Aeq. auf 1 Aeq. verbraucht waren. Nach Ansäuern mit Salpetersäure wird nur ein körniger Niederschlag erhalten, ohne deutlich erkennbare Beendigung der Reaction.

E. H. v. Baumhauer (1) ist bei der Prüfung mehrerer zur Trennung des Eisenoxyds von Nickel- und Kobaltoxydul gebräuchlichen Methoden zu dem Resultate gekommen, daß sich die wiederholte Ausfällung des Eisenoxyds in der bekannten Weise mit Ammon aus salmiakhaltiger Lösung am meisten empfiehlt.

Maßanalytische Bestimmung des Eisens und Ferrocyans.

Trennung des Eisenoxyds von Nickel- und Kobaltoxydul.

(1) Arch. néerland. ③; Zeitschr. anal. Chem. 1871, 217.

Th. M. Chatard (1) hat Crum zur quantitativen Bestimmung Mangans angewandt. Er bereitet oxalsaurem Ammoniak vom Tit. 0.0005467 g Mangan. Derselbe löset vier Portionen ab, löset ab, setzte etwas Bleisuperoxyd zu und Farbe der Uebermangansäure in der Bunsen'schen Pumpe und titrirte dann mit der Lösung und fand :

|                  |          |          |
|------------------|----------|----------|
| 3.1300 g Dolomit | brauchte | 39.0 ccm |
| 2.781 „ „ „      | „        | 33.2 „   |
| 2.0998 „ „ „     | „        | 24.5 „   |
| 1.8671 „ „ „     | „        | 23.5 „   |

Diese Methode liefert nur gute Resultate, wenn Eisen vorhanden ist, bei groſsen Mengen nicht verwendbar, weil sich wechſelsäure, Salpetersäure und Bleisuperoxyd, Schwefelsäure und Bleisuperoxyd Uebermangansäure überführen.

J. Sp. Parker (2) beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung des Eisens.

J. H. Talbutt (3) fand, dass Eisen gut in kochender Lösung bei Gegenwart von Schwefelammonium gefällt werden kann. Bei pulveriger, sehr leicht auszuwaschen. Bei Zinkbestimmung röset man das Eisen in Schwefelsäure durch Hitze aus und das Schwefelmangan löset man das Mangan als Pyrophosphat.

(1) Chem. News 24, 196. —  
(2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 279.

E. Luck (1) hat verschiedene störende Einflüsse untersucht, welche bei der Braunsteinanalyse nach dem Fresenius-Will'schen Verfahren zur Wirkung kommen können, aus Anlaß der in dieser Beziehung bestehenden Meinungsverschiedenheiten (2). Während bei der Analyse *eisenoxydulhaltiger* Braunsteine durch die Eisenmethode und andere Methoden, bei welchen immer zunächst auf den Braunstein Salzsäure einwirkt, genau der praktische Nutzwert angegeben wird, gehen die Resultate des Fresenius-Will'schen Oxalsäureverfahrens bei einem Eisengehalt des Braunsteins so weit über den Wirkungswert hinaus, als dem von verschiedenen Umständen abhängigen Bruchtheil des unoxydirt gebliebenen Eisenoxyduls entspricht, und es erklären sich die allseitigen seitherigen Wahrnehmungen sowie die Bemerkungen von E. Scherer (3) über diesen Gegenstand vollkommen. Man erhält aber nach weiteren Versuchen von Luck richtige, mit denjenigen anderer Methoden übereinstimmende Resultate, wenn man 6 bis 8 cbcm einer Lösung von essigs. Natron (1 : 9) zusetzt, indem bei Gegenwart selbst kleiner Mengen von Essigsäure das Eisenoxydul fast vollständig oxydirt wird, ohne daß Essigsäuredämpfe durch die entweichende Kohlensäure fortgeführt werden. Es ist aber bei Anwendung des Fresenius-Will'schen Oxalsäureverfahrens überhaupt darauf zu achten, daß die Temperatur 70° nicht überschreite und daß die Apparate während und nach der Analyse vor directem Sonnenlicht geschützt werden, da einerseits beim Zusammenwirken von Schwefelsäure, Oxalsäure, Eisenoxyd und Manganoxydulsalz die Bildung einer kleinen Menge Kohlensäure bei 80 bis 82° eintritt und andererseits die unter gewissen Verhältnissen eintretende

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 310 bis 322. — (2) Vgl. z. B. Jahresber. f. 1870, 991 bis 993. — (3) Jahresber. f. 1870, 992.



einen braunen Niederschlag, Kobalt einen dunkelrothen, Nickel in der Hitze einen kupferrothen, in der Kälte keinen, Zink keinen Niederschlag in der Kälte und Hitze.

O. Schott (1) empfiehlt zur Erkennung der Endreaction beim Titriren des Zinks mittels Schwefelnatriums das im Handel vorkommende sogenannte Polka-Papier, welches zur Herstellung der Visitenkarten dient und dadurch bereitete wird, daß man gewöhnliches geleimtes Papier mit einem Ueberzuge von kohlen. Bleioxyd versieht und glatt walzt. Streifen von diesem Papier hält man etwas geneigt oberhalb des Becherglases und läßt nach jedesmaligem Zusatz von Schwefelnatrium und Umrühren mit einer als Heber dienenden Glasröhre aus dieser die Flüssigkeit über das Papier in das Becherglas zurückfließen, bis sich ein brauner Ring da gebildet hat, wo die Flüssigkeit zwischen dem aufgesetzten Röhrenende und dem Papier durchgeflossen ist. Die unten ebene und umgeschmolzene Glasröhre darf nicht zu fest auf das Papier gedrückt werden, da sich sonst ein scharf begrenzter brauner Ring bildet ehe noch ein Ueberschuß von Schwefelnatrium da ist. Auch muß die Operation in einem von Schwefelwasserstoff absolut freiem Raum vorgenommen werden.

Zinktitrirung  
mittels  
Schwefel-  
natriums.

H. Tamm (2) übersättigt zur Zinkbestimmung die Zinklösung mit Ammoniak, bis das zuerst gefällte Zinkoxydhydrat sich wieder gelöst hat, fügt dann Salzsäure bis zur sauren Reaction zu und fällt mit gewöhnlichem phosphors. Natron. Es entsteht ein voluminöser Niederschlag von phosphors. Zink, der bei kurzem Erhitzen bis fast zum Kochen sich rasch absetzt, leicht abfiltriren und auswaschen läßt. Nach dem Trocknen bei 100° besitzt er die Formel  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$ . Beim Glühen verwandelt er sich in pyrophos-

Zinkbestim-  
mung.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 209. — (2) Chem. News 34, 148; Zeitschr. Chem. 1871, 467; Bull. soc. chim. [2] 18, 261.

Bestimmung.

phors. Zink  $\text{Zn}_3\text{P}_2\text{O}_7$ , aber es findet statt, weshalb das Zink aus dem Niederschlag berechnet werden kann. Zinks ist vollständig, wenn die stehende Flüssigkeit auf Zusatz von Zink sich nicht mehr trübt; jedes Zink an so viel phosphors. Na. Flüssigkeit schwach alkalisch re. 12 Stunden an einem warmen O. Niederschlag von phosphors. Zin nicht völlig unlöslich und bleibt dungen hängen. Zur Bestimmung zinkphosphat ist Abwesenheit von Kalk, Magnesia nothwendig, ungewogenen Niederschlag qualitativ prüfen. In derselben Weise wie Mangan bestimmt werden. Der falls bei  $100^\circ$  getrocknet und bsetzung  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

Th. T. P. Bruce Warren fahren zur Bestimmung des mit sonders in dem s. g. galvanisirte.

Trennung von Zink und Blei.

E. Filhol und J. Melliès in Bleiglanz und Blende, indem s. neral mit einem Jodüberschuß i während drei Stunden auf  $200^\circ$  e zerschlagen, deren Inhalt pulver Wasser bis zum Verschwinden kochen, dann erkalten lassen und gehen als Jodmetalle in Lösung, Schwefel und Gangart auf dem F Jodblei läßt sich da mit heißem

(1) Am. Chemist 1871 [2] 11, 374;  
(2) Ann. chim. phys. [4] 33, 64.

H. Tamm (1) bestimmt das Kupfer mit einer Lösung von gleichen Gewichten Rhodankalium und zweifach-schwefligs. Kali oder Ammoniak. Bringt man dieses Reagens in eine schwach mit Salzsäure angesäuerte Kupferlösung, so entsteht ein weißer Niederschlag von sulfocyan. Kupfer, der vollkommen unlöslich ist. Bei Gegenwart von Salpetersäure muß diese mit Ammoniak neutralisirt und die Flüssigkeit dann mit Salzsäure angesäuert werden. Zur quantitativen Bestimmung gießt man dieses Reagens nach und nach zur schwach mit Salzsäure angesäuerten Kupferlösung, sammelt den Niederschlag auf ein Doppelfilter, wäscht, trocknet und wiegt ihn. Um das langdauernde Trocknen zu umgehen kann aber das sulfocyan. Kupfer auch in Schwefelkupfer übergeführt werden, indem man dasselbe mit Schwefelammonium digerirt, filtrirt, wäscht, trocknet und im Porcellantiegel glüht. Darauf bringt man etwas Schwefelpulver zu, bedeckt den Tiegel sorgfältig und erhitzt zur schwachen Rothgluth, wobei Halbschwefelkupfer zurückbleibt.

Kupfer-  
bestimmung.

H. Hager (2) weist geringe Mengen von Kupfer in Extracten, Tincturen, Syrupen, Speisen und Getränken durch Ausscheiden desselben mit Hilfe von metallischem Zink nach, an welchem sich ein brauner Beschlag bildet, der einer näheren Prüfung auf Kupfer unterworfen werden kann.

Nachweis von  
Kupfer.

J. M. Merrick (3) bestimmt Kupfer und Nickel mit Hilfe des elektrischen Stromes. Die zu reducirende Metalllösung bringt er in einen Platintiegel, der den negativen Pol bildet und in dessen Mitte einen schraubenzieherförmig gewundenen Platindraht als positiven Pol; dieser Draht geht durch einen durchbohrten Porcellandekel. Bei Bestimmung des Kupfers muß die Lösung stark sauer

Bestimmung  
und Tren-  
nung von  
Kupfer und  
Nickel.

(1) Chem. News 34, 91; Bull. soc. chim. [2] 10, 262; Chem. Centr. 1871, 601. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 20, 87. — (3) Chem. News 34, 100, 172; Bull. soc. chim. [2] 10, 262; Am. Chemist [2] 2, 136.



sein, bei der Nickelbestimmung ammoniakalische Methode kann auch zur Trennung von Kupfer dienen. Die Kupfer- und Nickelsalzlösung wird stark angesäuert und das Kupfer aus der Lösung zuerst abgeschieden, hierauf wird die Flüssigkeit alkalisch gemacht und das Nickel reducirt. Zwei bis drei Milligramme Elemente genügen. Merrick theilt zum Beweis der Richtigkeit dieser Methode mit, daß sich Zink auf diese Weise bestimmen, jedoch die Vorsicht zu gebrauchen, daß der Strom nicht zu stark sei, indem sich das Metall sonst schwierig oxydiren auswaschen läßt.

Bestimmung  
des  
Zinns.

F. Weil (1) gründet die maassanalytische Bestimmung des Kupfers auf die Thatsache, daß noch eine Spur von Kupferchlorid in einer mit überschüssiger Salzsäure versetzten Flüssigkeit in der Siedehitze eine gelbe Färbung erkennbar ist, daß aber ein Tropfen Zinnchloridlösung das Kupferchlorid sofort zu farblosem Kupfer reducirt wird. Ein überschüssiger Tropfen der Zinnchloridlösung kann durch Zinnchlorid erkannt werden, jedoch reicht die Kupferlösung schon aus zur Erkennung des Zinns. Bei Gegenwart von Eisen entspricht die verbundene Menge des Zinnchlorids natürlich der Summe von Eisen und Kupfer; es braucht dann aber nur in einem anderen Versuch das Eisen mit Chamäleon bestimmt zu werden. Man stellt die Zinnchloridlösung dar durch Auflösen von reinem Zinn in 200 ccm concentrirter Salzsäure und verdünnen dieser Lösung auf 1 l. Die Flüssigkeit wird in einer Petroleumschicht aufbewahrt und be-  
Titer einen Tag. Diese Flüssigkeit wird hergestellt, indem man 7.867 g reinen Kupfer in 250 ccm in Wasser löst, von der Lösung 25

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 476; Chem. News 23,

Kupfer) in einem Kolben nach Zusatz von 5 cbcm concentrirter Salzsäure zum Sieden erhitzt und Zinnchlorür bis zur völligen Entfärbung zusetzt. Ist dieser Punkt erreicht, so setzt man nochmals 5 cbcm Salzsäure zu und beobachtet, ob dadurch noch Grünfärbung eintritt. Ist dieß der Fall, so setzt man nochmals Zinnchlorür bis zur Entfärbung zu. Will man sich schließlich überzeugen, ob mit Quecksilberchlorid ein Ueberschuß von Zinnchlorür angedeutet wird, so wendet man 1 cbcm der farblosen Flüssigkeit an und versetzt diesen mit einem Tropfen Sublimatlösung. Hat man so viel Zinnchlorür angewandt, daß die Fällung von Calomel eintritt, so muß von der verbrauchten Zinnchlorürlösung 0·05 cbcm abgezogen werden; denn ein Gemisch von 25 cbcm Wasser, 5 cbcm Salzsäure und 0·05 cbcm der obigen Zinnchlorürlösung wurde von einem Tropfen Quecksilberchlorid getrübt. Von dem zu untersuchenden Körper werden 4 g abgewogen, in concentrirter Salpetersäure gelöst, die Salpetersäure durch Kochen mit Schwefelsäure (bei Gegenwart von Silber mit Salzsäure) verjagt und die Flüssigkeit dann mit destillirtem Wasser auf ein bestimmtes Volum, 250 bis 500 cbcm, gebracht. Je 25 cbcm dieser Lösung werden zur Titration angewandt. Um das *Eisen* neben dem Kupfer zu bestimmen kann man mit Zink und Platin das Eisen desoxydiren, das Kupfer metallisch fällen und dann das Eisen mit Chamäleon titriren, oder aber das auf dem Zink niedergeschlagene Kupfer wie oben angegeben auflösen und mit Zinnchlorür titriren. Zur Kupferbestimmung neben Nickel neutralisirt man die Lösung mit kohlens. Natron bis zur schwach sauren Reaction, fügt dann mit Wasser zur Milch angerührten kohlens. Baryt zu. Kupfer und etwa vorhandenes Eisen werden gefällt, Nickel bleibt in Lösung. Der gehörig gewaschene Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und wie oben titirt. Arsenik beeinträchtigt die Genauigkeit der Methode nicht, Arsensäure wird durch Zinnchlorür nicht desoxydirt.

Maßanalytische Bestimmung des Kupfers.

Titration des  
Kupfers im  
Messing.

M. Kirpitschow (1) bestimmte die Fehlergrenzen bei der Titration des Kupfers im Messing mit Hilfe von Schwefelnatrium und Cyankalium, indem Er verschiedene Quantitäten einer Kupfernitratlösung mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat versetzte, mit Cyankalium bis zur Rosafärbung titrirte und dann ganz wenig Schwefelnatrium hinzufügte. Von jeder Lösung nahm Er mehrere Proben und berücksichtigte nur die Fälle, in denen nach Zusatz von Schwefelnatrium sich dieselbe Braunfärbung in der Flüssigkeit zeigte. Es ergab sich der mittlere Fehler der Beobachtung zu fast 0.1 Proc., die größte Abweichung einer einzelnen Beobachtung vom Mittel der Resultate betrug 0.6 Proc. Aus einer größeren Versuchsreihe ergibt sich, daß 1 g Ammoniumsесquicarbonat einen Mehrverbrauch von Cyankalium erfordert, der 0.00042 g Kupfer entspricht, 1 g Ammoniumsulfat einem solchen, der 0.00092 g Kupfer und 1 g Ammoniumnitrat einem solchen, der 0.00082 g Kupfer entspricht. Um den mechanischen Einfluß eines in der Flüssigkeit befindlichen Niederschlags zu bestimmen, wurde vor dem Titriren mit Cyankalium Alaunlösung zugegossen. Verschieden große Mengen des Niederschlags influenciren gar nicht. Bei steigender Temperatur bis 66° nimmt der Verbrauch an Cyankalium innerhalb der Fehlergrenzen ab, zugleich aber wird die Genauigkeit der Bestimmungen erhöht. Bei Gegenwart von Zink ist die schließliche Prüfung der Lösung mit Schwefelnatrium durchaus nöthig. Da mit steigendem Zinkgehalt auch der Gehalt an Ammoniaksalzen zunimmt, so bezeichnen die erhaltenen Zahlen nicht bloß den Einfluß des Zinks, sondern auch den der Ammoniaksalze. Bei der Titration des Kupfers im Messing wächst die Ungenauigkeit mit dem Zinkgehalt. Bis zu 30 Proc. Zink beträgt der Ueberschuß an Cyankalium bis zu 1 Proc. des gesammten

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 207; Bull. soc. chim. [2] 18, 98.

Kupfergehalts oder 0·7 Proc. der Legirung. Bei 80 bis 90 Proc. Zink entspricht der Fehler mehr als 3 Proc. vom Kupfergehalt. 1 g Zink mit der erforderlichen Menge Ammoniaksalzen entspricht 0·24 g Kupfer beim Titriren bei gewöhnlicher Temperatur. Der Einfluss des Zinks wächst proportional mit seiner Menge und ist unabhängig vom Procentgehalt. Unter Anwendung der eben erwähnten Correctur für den Zinkgehalt ergibt sich der Kupfergehalt  $x$  einer Messinglösung aus der Formel :

$$x = 1815\cdot7 \frac{A \cdot C}{B} - 81\cdot57,$$

wo A die einem cbcm der Cyankaliumlösung entsprechende Kupfermenge in Grammen bedeutet; B den Gehalt von 1 l der ammoniakalischen Lösung an Messing; C die Anzahl cbcm Cyankaliumlösung, welche zur Entfärbung von 100 cbcm der ammoniakalischen Messinglösung erforderlich sind. Der Kupfergehalt wird so mit einem Fehler bis zu 0·7 Proc. richtig gefunden. — Beim Titriren einer auf 60° erhitzten ammoniakalischen Kupferlösung mit Schwefelnatrium betrug die größte Abweichung der einzelnen Bestimmungen untereinander 0·1 cbcm entsprechend 0·6 Proc., die größte Abweichung im Mittel 0·05 cbcm entsprechend 0·3 Proc. Beim Titriren einer ammoniakalischen Messinglösung mit Schwefelnatrium findet ein constanter Mehrverbrauch an letzterem von etwa 0·3 cbcm = 1·5 Proc. statt, welcher unabhängig vom Gehalt der Lösung an Zink ist.

Th. Scheerer (1) hat einige Beobachtungen bei der Analyse verschiedener Zinnsorten des Handels mitgetheilt. Leitet man auf gewöhnliche Art getrocknetes Chlor über schwach erhitztes Zinn, so bildet sich neben Zinnchlorid ein farbloses krystallinisches Sublimat, dessen verdünnte wässerige Lösung mit Schwefelwasserstoff einen gelbbraunen, dessen concentrirte Lösung einen gelben Nieder-

(1) J. pr. Chem. [2] 3, 472; im Auss. Chem. Centr. 1871, 508.

Schlag von der Farbe  
 ist man den gelbbraun  
 it durch einen Chlor  
 tigung des überschüssi  
 ermaliger Behandlung  
 ederschlag von norm  
 blimat rührt von ei  
 und besteht aus S  
 orid wird durch Au  
 orid, welches durc  
 stazinnsulfid liefert. 1  
 Metazinnchlorid wir  
 einträchtigt oder ve  
 asser suspendirtes  
 lrat werden bei ta  
 sserstoff allmählig in  
 stazinnsulfid umgewa  
 selben oder verschi  
 l fällt die hinreic  
 wesselwasserstoff, so  
 lag des Zinnsulfids  
 hlichgelben Nieders  
 nge abhängig ist v  
 re zur Salzsäure, de  
 nentlich der Salpet  
 ionszustande des Zin  
 Königswassers zum  
 das lufttrockene  $\text{As}_2\text{S}_3$   
 $\text{As}_2\text{S}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , das bei  
 J. H. Talbutt (1)  
 zu finden, wodurch  
 , grosser Genauigke  
 n schmilzt das Gem

(1) Deutsch. ch. Ges. B

cellantiegel bis das Zinnoxid reducirt ist, filtrirt das Zinn von dem gebildeten wolframsauren Kali ab, wäscht mit heißem Wasser, oxydirt es mit Salpetersäure, wiegt als Zinnoxid und bestimmt die Wolframsäure am einfachsten direct nach Zerstörung des Cyankaliums.

H. Tamm (1) fällt das Antimon zur quantitativen Antimonbestimmung. Bestimmung als doppelt-gerbsaures Antimonoxyd. Wird eine neutrale und concentrirte Lösung von Dreifach-Chlorantimon mit Gerbsäure in schwachem Ueberschuß versetzt, so fällt alles Antimon als doppelt-gerbsaures Salz. Auch in einer salzsauren Flüssigkeit ist der Niederschlag so unlöslich, daß im Filtrat Schwefelwasserstoff nur noch eine leichte, zu vernachlässigende Trübung hervorbringt. Das gerbsaure Antimonoxyd ist das einzige gerbsaure Salz, welches weder in Wasser noch in Salzsäure löslich ist. Der einzige Nachtheil der Gerbsäure ist der, daß sie als nichtflüchtige organische Säure das Verhalten mehrerer Metalle zu den Reagentien verändert, und zwar in der Weise, daß dieselben durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium dann nicht mehr fällbar sind. Zur Fällung muß die Chlorantimonlösung neutral oder nur schwach sauer und namentlich concentrirt sein. Hierauf wird zur Lösung ein schwacher Ueberschuß an Gerbsäure gegeben. Zur Prüfung auf einen Ueberschuß läßt man den Niederschlag absitzen, bringt einen Tropfen der klaren Flüssigkeit auf weißes Papier und tropft Ammoniak dazu; ein schwacher Ueberschuß an Gerbsäure giebt sich durch eine blaßrothe Färbung zu erkennen. Zur Fällung muß die Gerbsäurelösung jedesmal frisch bereitet werden. Das gerbsaure Antimonoxyd ist ein weißer, sich rasch zersetzender Niederschlag. Er geht leicht durchs Filter und kann deshalb nur durch Decantiren gewaschen werden. Bei 100° getrocknet besitzt das gerbsaure Antimon die

(1) Chem. News 24, 207, 221.

Antimon-  
bestimmung.

Formel  $\text{SbO}_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3, 3 \text{HO}$ . Es  
 skopisch ist, rasch gewogen we  
 Stunden der Luft ausgesetzt zi  
 und besitzt dann die Zusammenset  
 Tamm giebt außerdem speciell  
 des Antimons mit Hilfe von Ge  
 Reihe von Metallen, wofür auf  
 verwiesen wird. Es sei hier nur  
 das Antimon als Dreifach-Chloran  
 Sollte dasselbe als Fünffach-Chlo  
 befinden, so kann es mit Jodkali  
 die Antimonoxyde sind gemäß  
 durch Jodkalium reducirbar :



B. Unger (1) bestimmt das  
 Salzen und den Antimonoxyden  
 mit Schwefel. Die antimonsau  
 dadurch in Dreifach-Schwefelan  
 Natron, welch letzteres durch V  
 kann. Derselbe mischt die Subst  
 Porcellantiegel, stellt diesen be  
 Platintiegel mit Deckel, auf d  
 Schwefel befindet, und erhitzt n  
 linde, daß sich am Deckelrand  
 blaues Flämmchen zeigt. Soba  
 Er die Lampe, tauscht die im Ti  
 Säure gegen Luft aus und wieg  
 antimon oder dessen Mischung

Fällung des  
Schwefel-  
antimons.

S. P. Schäfeler (2) fand,  
 einer kochenden Lösung durch  
 nach einiger Zeit dicht wird u

(1) Arch. Pharm. [2] 147, 198.  
 1871, 279.

schaffenheit verliert. Man erleichtert sich auf diese Weise ganz ausserordentlich das Filtriren und Bestimmen des Metalls.

H. Rheineck (1) kann die Angabe von Arendt und Knop nicht bestätigen, daß beim Kochen einer essigsaures Eisen und Uran enthaltenden Lösung ein uranhaltiger Niederschlag entstehe. Das Uranacetat setzt beim Kochen leicht Uranoxyd an den Gefäßwänden ab, erhitzt man aber im Wasserbad, so ist der Eisenniederschlag ganz frei von Uran. Läßt man die Uran enthaltende Flüssigkeit längere Zeit mit dem Eisenniederschlag in Berührung, so scheidet sich ein schwer lösliches Salz ab, welches Uran und Natron an Essigsäure gebunden enthält und die Zusammensetzung  $(\text{Ur}_2\text{O}_2)_2\text{Na}, 3\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4$  besitzt. Um bei der Titration der Phosphorsäure die Abscheidung dieses Salzes zu vermeiden, schlägt Verf. vor, dieß Salz zur Herstellung

Trennung des  
Eisenoxyds  
vom Uran-  
oxyd und  
Phosphor-  
säurebestim-  
mung mittelst  
Uran.

der Uranlösung zu benutzen.  $\frac{47.2}{2}$  g des trockenen Salzes

löst man im Liter und erhält so eine  $\frac{1}{20}$  Normallösung, von der 1 cbcm 0.00355 g Phosphorsäure entspricht. Man titriert zuerst mit dieser Lösung so, daß Ferrocyankalium eine deutliche Bräunung bewirkt, nachher titriert man mit einer Lösung von Natriumphosphat zurück, bis eben keine Reaction mit Blutlaugensalz mehr eintritt.

Th. M. Chatard (2) setzt zur Bestimmung der Molybdänsäure zu der kochenden Molybdänsalzlösung essigsaures Blei in schwachem Ueberschuß, kocht nun den entstandenen Niederschlag ein paar Minuten, wodurch derselbe körnig wird und sich leicht absetzt. Er wäscht denselben zuerst mit reinem Wasser, dann mit einer sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem Ammoniak, trocknet den

Molybdän-  
säurebestim-  
mung.

(1) Dingl. pol. J. 200, 388; Zeitschr. Chem. 1871, 474; Chem. News 34, 233. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 280 (Corresp.); Sill. Am. J. [3] 1, 416 (vgl. 418 u. 419); Chem. News 34, 175; Bull. soc. chim. [2] 16, 91; Zeitschr. Chem. 1871, 442.



weißen Niederschlag erst bei 100°, befreit ihn vom Filter und glüht im Porcellantiegel.

Trennung der  
Molybdän-  
säure von  
Phosphor-  
säure.

R. Fresenius (1) gewinnt die Molybdänsäure aus den bei Phosphorbestimmungen erfallenden Lösungen wieder, indem Er zur Trockne verdampft und dann erhitzt, bis das salpeters. Ammon größtentheils zersetzt ist, den Rückstand mit Ammoniak digerirt, welches die Molybdänsäure löst, das Filtrat mit etwas Magnesiamixtur versetzt, um etwa vorhandene Phosphorsäure auszufällen, nach längerem Stehen filtrirt, mit Salpetersäure eben ansäuert, die ausgeschiedene Molybdänsäure unter Absaugen abfiltrirt und mit möglichst wenig Wasser auswäscht. Er zieht dieses Verfahren dem von Muck (2) angegebenen vor, namentlich wenn die Rückstände von ziemlich verschiedenartiger und unreiner Beschaffenheit sind. — F. Muck (3) nimmt aber gerade für diesen Fall für Sein Verfahren den Vorzug leichter und bequemer Ausführbarkeit in Anspruch und macht geltend, daß bei demselben nach der vorherigen sehr mühelosen Darstellung des gelben Niederschlags mit alleiniger Ausnahme der Fällung der Phosphorsäure und der Beseitigung der phosphors. Ammoniak-Magnesia keine Operation nothwendig wird, die man nicht auch bei der Darstellung der Molybdänlösung mittelst reiner Molybdänsäure vorzunehmen hätte.

Bestimmung  
löslicher  
Vanadate.

Um das Vanadin in seinen löslichen Salzen zu bestimmen fällt E. Roscoe (4) die Vanadinsäure durch Bleiacetat, wodurch ein basisches Bleivanadat entsteht, das in kochendem Wasser und eben so in Essigsäure unlöslich ist. Dasselbe löst sich aber leicht in Salpetersäure unter Abscheidung von Vanadinsäure, die beim Erwärmen ebenfalls vollständig gelöst wird. Bei der Analyse der löslichen Vanadate wird dieses unlösliche Bleisalz auf einem Filter

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 204. — (2) Jahresber. f. 1869, 917. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 307. — (4) Chem. Soc. J. [2] 9, 28 und an den im Jahresber. f. 1870, 368, (1) angeführten Orten.

gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen. Eine bestimmte Menge des getrockneten Salzes wird dann in Salpetersäure gelöst, das Blei durch reine Schwefelsäure niedergeschlagen und als Bleisulfat bestimmt unter Berücksichtigung der gebräuchlichen Vorsichtsmafsregeln des Abdampfens unter Zusatz von Alkohol u. s. w. Das so erhaltene Bleisulfat ist, entgegen den Angaben von Berzelius, ganz frei von Vanadium, während aus dem Filtrat die Vanadinsäure vollkommen rein und gut kry- stallisirt durch Abdampfen und Glühen erhalten wird. Das Filtrat von dem Bleivanadat liefert, nach der Befreiung vom überschüssigen Blei durch Schwefelwasserstoff, beim Eindampfen das Alkalisulfat ohne eine Spur von Vanadium. — Die Reactionen der Orthovanadate und ihre Unter- scheidung von den Metavanadaten sind schon früher (1) aufgeführt worden.

H. E. Busteed (2) beschreibt das in den indischen Münzstätten eingehaltene Verfahren der Silberprüfung.

Silber-  
prüfung.

T. M. Blossom (3) giebt praktische Anleitung zum Probiren von gold- und silberhaltigen Erzen und Le- girungen.

Gold- und  
Silberprobe.

J. M. Merrick (4) bringt, um Gold in Erzen zu be- stimmen, eine Probe von 100 bis 180 g im Gewicht in einen hessischen Tiegel und erhitzt zur Rothgluth, bis das Blei gehörig geschmolzen ist. Dann setzt Er das halbe Gewicht salpetersaures Kali zu und erhöht die Hitze bis zur Weifs- gluth; nun rührt Er den Inhalt des Tiegels mit einem eisernen Stab durch und bringt die Masse aus dem Tiegel, ehe das Bleioxyd ihn zerstört hat. Er läfst darauf erkalten und wiederholt diese Verschlackung, wenn nöthig, zwei oder drei mal, wobei dann das Gold rein zurückbleibt. Der einzige Punkt, der Vorsicht erheischt, ist, dafs der

Bestimmung  
des Golds in  
Erzen.

(1) Jahresber. f. 1870, 371. — (2) Chem. News 34, 243, 259. — (3) Am. Chemist [2] 11, 250, 287, 334, 361, 413; Chem. News 34, 14, 42, 269; 35, 37, 51. — (4) Am. Chemist [2] 11, 350.

Tiegel zur Weisegluth gebracht und ehe er durchgefressen ist. Merri<sup>c</sup> Bestimmung des Goldes dem gewö<sup>h</sup> verfahren vor.

T. M. B(lossom?) (1) findet Merri<sup>c</sup> der Verschlackung der Blei Verbesserung des Kupellationsverfah<sup>r</sup> vor. Darauf entgegnet J. M. M(erri<sup>c</sup> fah<sup>r</sup>en der Verschlackung mit Salpet<sup>r</sup> grossen Erzproben vortheilhaft sei.

Erkennung  
und Bestim-  
mung or-  
ganischer  
Substan-  
zen.

Elementar-  
analyse; Be-  
stimmung der  
Halofide.

B. Tollens (3) hat, aufmerksan fachen Verlust beim Erhitzen von G<sup>h</sup> haltigen Substanzen in zugeschmolz<sup>t</sup> petersäure und salpeters. Silber, da Kügelchen unter diesen Umständen gelchen aus gewöhnlichem Glas v<sup>o</sup> mit Salpetersäure von 1·2 spec. G<sup>h</sup> mentlich auf 220° nicht unbedeuten von böhmischem Glas fast gar nicht bei Chlorbestimmungen nach Cari<sup>u</sup> aus gewöhnlichem Glas bedienen, s<sup>o</sup> böhmischem Glas.

Elementar-  
analyse;  
Stickstoff-  
bestimmung  
mit Natron-  
kalk.

Nach H. Ritthausen und I<sup>u</sup> gegenüber dem Leucin und nach J. dem Fleisch der nach der Will<sup>e</sup> Methode angewandte Natronkalk n<sup>u</sup> Stickstoff in Ammoniak zu verwand<sup>t</sup>

(1) Am. Chemist [2] II, 380. — (2) A<sup>u</sup>  
(3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 682 (Corre<sup>ct</sup>  
352; Bull. soc. chim. [2] II, 98. — (4) I<sup>u</sup>  
(5) Dasselbst S. 647.

Almén (1) weist in einer Arbeit über die Reactionen der Blausäure darauf hin, daß auf die Geruchsprobe, da der Blausäuregeruch durch den Leichengeruch u. s. w. leicht verdeckt werden könne, als Vorprüfung sehr wenig Gewicht zu legen sei, daß es indessen in allen Fällen zweckmäßig sei, die Guajacreaction zur Voruntersuchung zu verwenden, weil dieselbe so empfindlich sei, daß wenn sie negativ ausfällt, auch die fernere Untersuchung auf Blausäure überflüssig wird. Bezüglich der Isolirung der Blausäure aus den organischen Massen glaubt Almén, wenn keine Ferrocyanverbindungen anwesend sind, von dem Einleiten eines Gasstromes, welcher bei gewöhnlicher Temperatur die Blausäure nur unvollständig und langsam austreibt, oder der allmäligen Erwärmung auf nur 50° absehen zu müssen, wie Er auch die Benutzung eines Paraffinbades statt eines Wasserbades empfiehlt, da es bei Anwendung des letzteren selten gelinge, in mehreren Stunden ein Destillat von einigen cbcm zu erhalten. Die Blausäure geht dabei zum größten Theil mit den ersten Antheilen über, so daß man zweckmäßig nach je 3 cbcm Destillat die Vorlage wechselt; doch soll die Destillation nicht zu früh unterbrochen werden. Von den Blausäurereactionen hält Almén die Rhodanreaction für die empfindlichste, schlägt aber vor, der Probe flüssigkeit vor Zusatz des Schwefelammoniums einen Tropfen ganz schwache Natronlauge zuzusetzen, wodurch dann Rhodannatrium gebildet wird, welches nicht flüchtig ist, so daß ohne Anstand die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet werden kann. Vor Zusatz des Eisenchlorids macht man dann den in Wasser gelösten Rückstand durch Zusatz von ein bis zwei Tropfen Salzsäure sauer und läßt einige Minuten stehen, ehe man das Eisenchlorid zusetzt. Wird die Verdunstung zeitig unterbrochen, wenn die Flüssigkeit farblos geworden ist, so werden mit

Nachweis der  
Blausäure.

(1) N. Jahrb. Pharm. 33, 226; Chem. Centr. 1871, 797.

ieser modificirten Reaction die schönste, auch die auf Bildung von Berlinerblausäurereaction gab nach der alten Methode meistens unsichere Resultate. Besser ist das folgende Verfahren. Man versetzt 2 ccm des verdünnten Destillats in einem Proberöhrchen mit 1 Tropfen oxydhaltiger Eisenoxydullösung, 2 bis 3 Tropfen schwache Natronlauge und setzt nach fünf Minuten Salzsäure zur Lösung des Eisenoxyduls an. Die Flüssigkeit wird dann bei Abwesenheit von Eisen blau und schließlich klar und farblos. Bei Gegenwart von Blausäure grün oder melonengel, nach der Menge des sich bildenden Niederschlages. Ich setze oft erst nach ein bis zwei Tagen den Niederschlag absetzt. Bei Ausführung dieser Reaction besonders darauf zu achten, daß nicht zu viel Salzsäure zugesetzt werde, weil dadurch die Detectionseigenschaft beeinträchtigt wird. Diese Reaction ist jedoch nicht ganz so empfindlich wie die Reaction mit der noch  $\frac{1}{10000}$  g Blausäure nach Dragendorff'sche Reaction mit Salzsäure und Erwärmen auf 50 bis 60°, bei welcher eine Färbung eintritt, ist nicht nur weniger empfindlich als die anderen Reactionen, sondern auch manche reducirende Körper dieselbe Färbung hervorzubringen. Destillirtes Wasser allein bei längerem Stehen und Pikrinsäure. Besser als diese Reaction ist die auf Bildung von Kupfercyanür. Diese Reaction gelingt, wenn dabei wenig Natronlauge und Temperaturerhöhung in Anwendung gebracht wird. Ich beschreibe ferner ein von Ihm und Fehling angegebenes Verfahren zur Prüfung auf Cyanide. Man taucht ein'sches Kupfersulfatpapier und damit läßt sich noch ein Theil Blausäure nachweisen. Bei Anwend

darf die zu benutzende Kupferlösung nicht über  $\frac{1}{4}$  procentig sein. Diese Methode ist für sich allein nicht beweisend, sondern kann nur als Vorprüfungsmethode dienen. Ferner ist es bei Isolirung der Blausäure aus dem Mageninhalt bei alkalischer Reaction der Massen gleichgültig, welche Säure man zum Ansäuern gebraucht.

Berthelot (1) schlägt als neues Reagens auf Alkohol Nachweis von Alkohol. Benzoylchlorür vor, welches selbst mit lauwarmem Wasser sich nur äußerst langsam umsetzt, dagegen mit in Wasser enthaltenem Alkohol rasch in Benzoëäther übergeht, der sich mit dem überschüssigen Benzoylchlorür mischt und nachgewiesen wird durch Erhitzen von einem Tropfen des Chlorürs mit wässerigem Kali, wodurch das Chlorür sofort zersetzt, der Aether unverändert gelassen wird. Noch 1 Prom. Alkohol läßt sich durch den unzweideutigen Geruch des Aethers erkennen.

C. Tuchs chmidt und O. Follenius (2) beobachteten, Alkoholometrie. daß Schwefelkohlenstoff sich nur mit absolutem Alkohol in jedem Verhältnisse mischen läßt, daß aber die Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs in Weingeist um so geringer ist, je mehr Wasser der Weingeist enthält. Diese Thatsache benutzten Sie zu einer neuen Methode der *Bestimmung des Alkoholgehaltes in wässerigem Weingeist*. Man erkennt den Punkt der vollständigen Sättigung des Weingeistes mit Schwefelkohlenstoff an einer milchigen Trübung, die der nächste Tropfen des letzteren in der Lösung hervorbringt. Die Temperatur bei den Versuchen darf nicht unter  $+15^{\circ}$  C. liegen. Ueber diesem Wärmegrade schwankt die Löslichkeit nicht bedeutend, unter  $15^{\circ}$  C. aber hat die Temperatur sehr großen Einfluß; bei der Abkühlung der bei  $+15^{\circ}$  C. gesättigten Lösung auf  $-12^{\circ}$  C. schied sich die Hälfte, bei einer Temperaturerniedrigung auf

(1) Compt. rend. 73, 496; Chem. Centr. 1871, 584. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 588; Monit. scientif. [3] 11, 682.

Alkohol-  
metrie.

— 10° C. etwa der fünfte Theil kohlenstoffs wieder ab. Als die Weingeist von verschiedenem Gehalte kohlenstoff bis zur Sättigung ein Zahlen, welche in ein Coordinaten Curve bildeten von der Formel :

$$y = \frac{1}{x} \left( s - \frac{c}{x + b} \right) \text{ und } x = \frac{(s -$$

worin  $s = 1.065$ ,  $b = 0.58$  und  $c = 0.51$

Berechnet man aus diesen G Anzahl Cubikcentimeter Schwefel 10 cbcm eines Weingeistes von  $x$  C wird, so stimmen die berechneten den Versuch ermittelten beinahe v gekehrt kann man nach der Gleich eines Weingeistes in Gewichtsproc man  $y$  kennt.

Chloral-  
hydrat-p.  
fäug.

F. Versmann (1) theilt verg Bestimmung von Chloralhydrat m säure und von Ammoniak mit. unrichtigen Resultate, die man bei ist in der Löslichkeit des Chloroform und nicht in der weiteren Zersetzung Ammoniak. Zur Bestimmung des Chloral statt der früher vorgeschlagenen Diese geben, wenn sie rein sind, 4.82 Chloroform werden in ein enges Röhrchen gebracht, etwas Wasser geschüttelt und erhitzt auf diesel Bestimmung des Chloralhydrates un gelassen. Der Verlust betrug bei genau 0.2 cbcm. Genau derselbe Vergleichlicher Behandlung mit starkem An

(1) Pharm. J. Trans. [3] II, 965.

Chloral-  
hydrat-  
prüfung.

0.2 cbcm den beobachteten cbcm Chloroform zuzuzählen. Mit dieser Correction stimmen die Resultate der mit Hilfe von Ammoniak ausgeführten Chloranalyse mit der mit Schwefelsäure ausgeführten überein, wie eine vergleichende Zusammenstellung der nach beiden Methoden ausgeführten Bestimmungen lehrt. Doch ist die Bestimmung mit Hilfe von Schwefelsäure vorzuziehen, weil die Zersetzung des Chloralhydrates in Chloral und Wasser in wenigen Minuten vollendet ist.

Nach C. Müller (1) giebt die Methode der Bestimmung des Chloralhydrates durch Lösen desselben unter Anwendung von Wärme in Ammoniak oder kaustischen Alkalien ungentügende Resultate. Der Grund hiervon liegt in der theilweisen Zersetzung des Chloroforms in Chlorkalium und Ameisensaures Kali nach der Gleichung  $\text{CHCl}_3 + 4\text{KOH} = \text{CHOK} + 3\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Alle Hitze ist deshalb zu vermeiden und es wird die Zersetzung am besten in einer Bürette vorgenommen, die in 0.1 cbcm getheilt ist und so, daß 25 g Chloralhydrat leicht mit einer Schichte Kalilauge bedeckt werden können. Man läßt die Mischung unter sorgfältigem Schütteln 15 Minuten aufeinander einwirken. Nach einigen Stunden ist die Reaction beendet und beide Flüssigkeiten, Chloroform und Ameisensaures Kali mit etwas kaustischem Kali, haben sich in zwei Schichten getrennt. Es ist nun nur nöthig die cbcm Chloroform abzulesen und mit dem spec. Gew. des Chloroforms (1.525 bei 32° F.) zu multipliciren, um zu dem Gewichte zu gelangen, aus dem die Procente berechnet werden können.

H. Landolt (2) benutzt das Bromwasser als ein auch sehr kleine Mengen von Phenol anzeigendes Reagens. Wird dasselbe im Ueberschuß zu einer verdünnten wässerigen Phenollösung gefügt, so entsteht sogleich ein

Nachweis von  
Phenol.

(1) Chem. News 33, 113. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 770.



Nachweis von  
Phenol.

gelblichweißer flockiger Niederschlag von Tribromphenol. Bei ungenügendem Zusatz von Bromwasser verschwindet die Fällung wieder. Die zu untersuchenden Flüssigkeiten müssen vorher annähernd neutralisirt werden, so daß sie höchstens schwach sauer sind. Das Verfahren kann auch zur quantitativen Bestimmung des Phenols benutzt werden. Um zu erkennen, ob ein durch Bromwasser erhaltener Niederschlag von Phenol herrührt, wird derselbe abfiltrirt, ausgewaschen und in einem Reagensrohr mit etwas Natriumamalgam und Wasser unter Schütteln schwach erwärmt. Wird dann die Flüssigkeit in ein Schälchen abgegossen und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so tritt bei Anwesenheit von Phenol der bezeichnende Geruch desselben auf und zugleich scheidet sich dasselbe in öligen Tröpfchen ab. Sind höchst geringe Spuren von Phenol nachzuweisen, z. B. in einem Brunnenwasser, welches auf eine schwache Beimengung von Gaswasser zu prüfen ist, so wird eine größere Menge von Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen und die zuerst übergehenden Portionen mit Bromwasser versetzt.

Carbolsäure-  
prüfung.

G. Leube (1) bestimmte den Gehalt von roher Carbolsäure an reiner, indem Er unmittelbar vor der Prüfung 0.25, 0.20, 0.15, 0.10 g reine Säure in 10 cbcm Wasser löste, zu jeder Lösung 10 Tropfen reiner Eisenchloridlösung (1 : 9) setzte und diese Lösungen in Gläser in eine Reihe stellte. Von der zu prüfenden rohen Carbolsäure wog Er 5 g in ein Glas, in dem 100 cbcm Wasser enthalten waren, schüttelte tüchtig, ließ einige Zeit stehen bis der Theer sich oben gesammelt hatte. Von dieser Lösung pipettirte Er 10 cbcm in ein Glas, setzte 10 Tropfen Eisenchloridlösung zu und verglich dann die Färbung mit den Probelösungen. Eine rohe Carbolsäure enthielt nach dieser Prüfungs-

(1) Vierteljahrschr. pr. Pharm. 20, 574.

methode 40 Proc. und zwei je 30 Proc. reiner Carbolsäure, während bei zwei anderen Sorten die Reaction gar nicht eintrat, diese danach so wie auch nach anderen Eigenschaften gar keine wirkliche Carbolsäure zu enthalten schienen. Wesentlich ist, daß die Probelösungen erst dargestellt werden, nachdem die Untersuchungslösung dargestellt ist.

H. Schiff (1) schlägt zur Beurtheilung, ob stickstofflose aromatische Verbindungen freie Phenolhydroxyle enthalten, die Anwendung von verdünnter Eisenchloridlösung vor. Alle freie Phenolhydroxyle enthaltenden Verbindungen werden durch Eisenchlorid gefärbt, während diejenigen Verbindungen, die entweder keine freien Phenolhydroxyle enthalten oder in denen der Wasserstoff derselben durch andere Gruppen vertreten ist, nicht gefärbt werden. Man erhält eine violette Färbung bei Phenol, Salicylsäure, Kresolinsäure, Salicylaldehyd, Gaultheriaöl, Saligenin, Phenylschwefelsäure u. s. w. Blaue Färbung geben : Gerbsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure, viele Gerbsäurederivate, Arbutin. Grüne Färbung geben viele Gerbstoffe, Aesculetin, Paräsculetin. Rothe und rothviolette Färbung tritt ein mit Phloridzin, Phloretin, Nitrosalicylsäure, Tyrosin und einigen anderen. Keine Färbung geben Pikrinsäure, Dinitrohydrochinon, Dimethylsalicylat, Amygdalin, Salicin, Helicin, Diarbutin, Acetylgallussäure, Mandelsäure, die Acetyl- und Benzoylderivate der sämtlichen vorstehenden Glycoside, Aethylsalicylol u. s. w. Diese Zusammenstellung ergibt nun 1) daß die mit Eisenchlorid färbenden aromatischen stickstofflosen Verbindungen nach unseren heutigen Formeln freie Phenolhydroxyle enthalten; 2) daß die Reaction verschwindet, sobald der Wasserstoff der Hydroxyle durch andere Gruppen ersetzt ist; 3) daß Nitroderivate die

Reaction auf  
freie Phenol-  
hydroxyle in  
aromatischen  
stickstoff-  
freien Verbin-  
dungen.

(1) Ann. Chem. Pharm. **159**, 164; Zeitschr. Chem. 1871, 535  
Bull. soc. chim. [2] **16**, 268.

Reaction entweder nicht oder nur in sehr vermindertem Grade zeigen; 4) daß die Intensität der Färbung im Zusammenhang mit der Anzahl der Hydroxyle zu stehen scheint, denn die violett färbenden Körper enthalten nur ein Hydroxyl, während die tiefblau und fast schwarz färbenden mehrere Hydroxyle enthalten. Im Allgemeinen ist nach Schiff zu beachten, daß man zur Anstellung der Eisenreaction besser verdünnte Lösungen der Körper und des Eisenchlorids anwendet; daß die Lösungen nicht zu sauer sein dürfen, jedenfalls aber nie alkalisch; ferner daß alkalische Lösungen öfters die Reaction nicht geben, wo sie bei wässerigen eintritt.

H. Seward (1) erwähnt, daß zwei Arten von Bleizucker gewöhnlich in den Handel gebracht werden, der eine compact und sehr schwer, der andere in losen krystallinischen Massen. Der erstere ist basischer und wird billiger bezahlt als der letztere, er kann demselben leicht beigemischt sein. Zur Prüfung des Bleizuckers wendet Er seit längerer Zeit folgendes Titrirverfahren an. In eine Flasche von etwa 12 Unzen Inhalt werden 100 Gran der Probe in 4 Unzen destillirtem Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst. Dann wird Lackmuslösung zugesetzt und eine titrirte Sodalösung sehr langsam zufließen gelassen. Der entstehende Niederschlag stört das Erkennen des Endes der Reaction durchaus nicht, ein Tropfen Sodalösung im Ueberschuß ändert die Purpurfarbe des neutralen Lackmus in Blau. Wie bei allen Titrationen erhält man das beste Resultat, wenn eine zweite Bestimmung vorgenommen wird.

N. Gräger (2) wiegt zur Untersuchung der Schmierseifen auf ihren Gehalt an Alkali und Oel oder Fett 25 bis 30 g der Seife ab, bringt sie in ein Becherglas von

(1) Chem. News 22, 102. — (2) Dingl. pol. J. 201, 174; Pol. Notizbl. 26, 177.

etwa 300 cbcm Inhalt, setzt 150 cbcm Wasser zu und erwärmt Schmierseifenprüfung. gelinde bis zur erfolgten Auflösung. Die erkaltete Seifenlösung vermischt man mit so viel Kochsalzlösung, daß eine Natronseife entsteht und diese sich auch abscheidet. (Das Kochsalz darf keine Erdsalze enthalten, eine Bedingung, der reines Steinsalz genügt.) Die breiförmig abgeschiedene Seife bringt man auf ein Papierfilter und wäscht sie hier mit einer kalten Kochsalzlösung so weit aus, daß das Waschwasser nur noch schwach alkalisch reagirt. Alle Schmierseifen haben einen mehr oder weniger großen Ueberschuss an Alkali. Diefß findet man seiner Menge nach, wenn man die vereinigten Waschwässer oder einen gemessenen Theil derselben mit Normalsäure titirt. Die auf dem Filter zurückgebliebene Seife spült man mittelst einer Spritzflasche, die Kochsalzlösung enthält, in ein Becherglas. Je nach der zum Versuch angewendeten Menge Seife kennt man auch annähernd den Gehalt derselben an Alkali, dem entsprechend man zur Seife Vierfach-Normalsalzsäure hinzufügt, da die Seife durch Normalsäure nur sehr langsam zersetzt wird. Man erwärmt im Wasserbade bis zur völligen Zersetzung und Trennung des Fettes von der Salzlösung und läßt nun erkalten. Gewöhnlich erstarrt hierbei das Fett so weit, daß es sich von der Salzlösung abheben läßt; sollte das nicht geschehen, so fügt man eine gewogene Menge Stearin oder Paraffin zu und schmilzt wieder. Nach dem Umschmelzen und Trocknen wird der Oelkuchen gewogen. Durch Titiren der sauren Flüssigkeit von der Zerlegung der Seife mittelst Normalalkali erfährt man den Gehalt der Seife an gebundenem Alkali und durch Wägen des getrockneten Oelkuchens den Gehalt der Seife an Fettsäuren.

Hager (1) hält von zwei von Ihm zur Prüfung der Citronensäure auf beigemengte Weinsteinsäure benutzten Ver- Citronensäureprüfung auf Weinsäure.

(1) Dingl. pol. J. **202**, 387; Bull. soc. chim. [2] **16**, 370.

Citronensäure-  
prüfung auf  
Weinsäure.

fahren folgendes für das beste. Eine Lösung von 4 g geschmolzenem Aetzkali in 60 cbcm Wasser wird mit 30 cbcm 90 procent. Weingeist gemischt; diese Flüssigkeit gießt man auf einen oder zwei gläserne Teller mit flachem Boden, so daß die Flüssigkeitsschicht ungefähr eine Höhe von 6 mm hat und legt in die in Ruhe erhaltene Flüssigkeit in gewisser Ordnung und 3 bis 5 cm von einander entfernt einzelne kleine und große Krystalle der zu prüfenden Citronensäure. Der Teller steht auf einer dunklen Unterlage und darf nicht erschüttert werden. Nach zwei bis drei Stunden findet man die Citronensäurekrystalle ganz oder zum größten Theile aufgelöst, an ihrer Stelle ein kleines zartes staubähnliches Fleckchen. Der Weinsäurekrystall erscheint dagegen nur zum geringen Theil gelöst, weißlich trüb, von einem Bart weißlicher spiefsiger Kryställchen eingefäst und von einem Haufwerk kleiner aneinander liegender Krystallgruppen oder einer dünnen breiten Krystallschicht umgeben. Die Citronensäurekrystalle erscheinen nach mehreren Minuten der Einwirkung der alkalischen Flüssigkeit klarer und durchsichtiger, die Weinsäurekrystalle trübe und weißlich.

Citronensäure-  
rebestim-  
mung.

J. Creuse (1) gründet eine Bestimmung der Citronensäure mittelst Baryt auf die Thatsache, daß Alkalicitrate und -acetate und Baryumacetat in Alkohol vom spec. Gew. 0.908 leicht löslich sind, während Barytcitrat darin vollständig unlöslich ist und, wenn die auf einander einwirkenden Flüssigkeiten neutral sind, stets durch doppelte Zersetzung in der Form des neutralen Citrats  $3\text{BaO}, \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11}$  mit wechselnder Wassermenge gefällt wird.

Gerbstoff-  
bestimmung.

C. Neubauer (2) hat eine umfassende Arbeit veröffentlicht über die quantitative Bestimmung des Gerbstoffgehalts der Eichenrinde. Er benutzt die von Ihm ein

(1) Am. Chemist 1871, 1, 424. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 1 bis 40; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 495; Zeitschr. Chem. 1871, 405; Bull. soc. chim. [2] 18, 180.

wenig modificirte Methode von Löwenthal (1). Der <sup>Gerbsäure-</sup>Einwirkung der meisten anderen in der Eichenrinde ent-<sup>bestimmung.</sup>haltenen Stoffe auf Chamäleon wird durch gehörige Verdünnung vorgebeugt. Dagegen wirkt die im Eichenrinden-  
auszuge von Löwe (2) nachgewiesene Pectinsäure allerdings auf Chamäleon. Ihr störender Einfluss lässt sich aber durch den Umstand beseitigen, dass durch reine Thierkohle die Gerbsäure vollständig entfernt wird, die Pectinsäure dagegen nicht. Man titirt daher einen Theil des Auszuges direct, einen anderen erst nach Behandlung mit Thierkohle; die Differenz beider Resultate giebt den Gerbsäuregehalt an. Das erwähnte Verfahren passt weniger gut oder gar nicht für Gerbmaterien, die auch Gallussäure enthalten, da diese ebenfalls durch Chamäleon oxydirt (3) und auch durch Kohle der wässrigen Lösung in ganz erheblicher Menge entzogen wird. — Die Wagner'sche (4) Methode liefere absolut unbrauchbare falsche Resultate und demnach sei die von Büchner (5) nach derselben ausgeführte Untersuchung vollständig werthlos. — Schliesslich bespricht Neubauer die verschiedenen Verfahren zur Extraction der Eichenrinde.

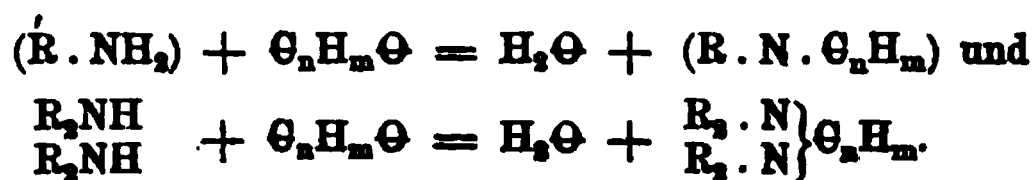
Günther (6) giebt eine Beurtheilung der analytischen Methoden, welche zur Bestimmung des in Catechu, Ratanhia, Kino und einigen anderen gebräuchlichen Drogen vorhandenen Gerbstoffs zur Verfügung stehen. Nach Seinen Versuchen liefern die verschiedenen Verfahren bei Anwendung auf die vorbezeichneten Gerbstoffe nicht übereinstimmende Resultate, wie sich bei der Verschiedenheit der Gerbstoffe in ihrer Zusammensetzung und ihren Zersetzungsproducten erwarten liess. Bezüglich der Einzel-

(1) Jahresber. f. 1860, 680. — (2) Jahresber. f. 1865, 748. —  
(3) Wie auch Čech gefunden hat, Jahresber. f. 1867, 863. — (4) Jahresber. f. 1866, 819. — (5) Jahresber. f. 1867, 863. — (6) Russ. Zeitschr. Pharm. 2, 161, 194, 225; Vierteljahrsechr. pr. Pharm. 20, 214 bis 238, 360 bis 392; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 395.

ergebnisse der Günther'schen Untersuchung muß auf das Original verwiesen werden.

Volumetri-  
sche Bestim-  
mung des  
typischen  
Wasserstoffs  
in Ammoniak-  
basen.

H. Schiff (1) benutzt zur Bestimmung des typischen Wasserstoffs in den Ammoniakbasen ihr Verhalten gegen Aldehyde. Wirken Aldehyde auf primäre und sekundäre Amine ein, so finden Zersetzungen statt, die sich durch folgende allgemeine Gleichungen ausdrücken lassen :



Diese Reactionen vollziehen sich schon bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur so vollständig, daß in einzelnen Fällen das ausgeschiedene Wasser bis auf ein Geringes der berechneten Menge entsprach. Der sich für diesen Zweck am besten eignende Aldehyd ist der Oenanthaldehyd, dessen Molekularvolum nach Schiff 139 ist. 139 Volume Oenanthol scheiden nach obigen Gleichungen zwei Atome Wasserstoff in der Form von Wasser ab, 0.7 cbcm entsprechen also 0.01 g Wasserstoff. Wägt man das Molekulargewicht einer Base oder dessen Multiplum in Centigrammen ab, so geben je 0.7 cbcm der zur vollständigen Reaction verbrauchten Oenantholmenge ein Atom typischen Wasserstoff an. Löst man 69.5 cbcm Oenanthol in Benzin zu 100 cbcm, so entspricht jeder cbcm einem cg typischen Wasserstoffs. Der Versuch wird folgendermaßen ausgeführt. In einem kleinen Reagenscylinder wägt man 2 bis 4 g der Base ab, löst dieselbe in dem zwei- bis dreifachen Volum Benzin, fügt einige g geschmolzenen Chlorcalciums in erbsengroßen Stücken zu und läßt nun das Oenanthol oder dessen Lösung in Benzin aus einer gut calibrierten, in  $\frac{1}{50}$  cbcm getheilten Bürette tropfenweise zufließen. Jeder Tropfen bringt durch Wasserausscheidung eine starke

(1) Ann. Chem. Pharm. 159, 158; Zeitschr. Chem. 1871, 534; Bull. soc. chim. [2] 18, 263.

Trübung hervor, welche durch Chlorcalcium bei schwachem Schütteln sofort beseitigt wird. Sobald das Oenanthol keine Trübung mehr bewirkt, ist der Versuch beendet. Wesentlich ist es bei dem Versuche, geschmolzenes und nicht nur eingetrocknetes Chlorcalcium anzuwenden, weil sich die Base leicht in letzteres imbibirt und so der Einwirkung des Oenanthols entzogen wird. Ferner ist es zweckmässig, das Chlorcalcium erst nach den ersten Tropfen Oenanthol zuzusetzen, weil sich sonst das erstere mit der Benzinlösung umkleidet und so die Wasserabsorption erschwert wird. Vor der Hand ist diese Methode nur für Monamine und Diamine verwendbar.

W. Procter (1) bespricht verschiedene Methoden zur Bestimmung des Morphinumgehalts im Opium.

Opium-  
prüfung.

J. Miller (2) benutzt die Eigenschaft des Morphiums, aus Jodsäure Jod in Freiheit zu setzen, um seine Menge im Opium zu bestimmen. Das frei gemachte Jod wird dann in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit einer Jodlösung in Schwefelkohlenstoff von bestimmtem Gehalt verglichen. Derselbe hat sich durch Versuche überzeugt, dass von den Opiumalkaloïden allein noch Narceïn die Eigenschaft besitzt, aus Jodsäure Jod frei zu machen, und auch dieses erst, nachdem dasselbe mit Kali oder Kalk erhitzt wurde.

W. Stein (3) fand, dass eine Lösung von 1 Th. Morphinum in 20000 Th. Wasser beim Schütteln mit Jodsäure und Chloroform letzteres nur so wenig färbt, dass die Färbung nur eben noch zu erkennen ist. Auf diese Beobachtung gründet Er eine colorimetrische annähernde Bestimmungsmethode des Morphiums im Opium. Da jedoch noch andere Bestandtheile des Opiums aus Jodsäure Jod abzuscheiden vermögen, so müssen dieselben zuerst entfernt werden, was mit Hilfe von Kupferoxyd-

(1) Pharm. J. Trans. [3] 11, 805. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 2, 465. — (3) Arch. Pharm. [2] 145, 150.



salzen gelang. Den Morphinumgehalt in einer Lösung von bekanntem Gewicht kann man ermitteln, wenn man dieselbe mit bekanntem Wasser verdünnt, bis die Grenze der obigen Reaction erreicht ist.

Chinarinden-  
prüfung.

E. J. de Vry (1) benutzt das Ablenkungsvermögen der Chinaalkaloide zur Untersuchung der Chinarinden. Bis jetzt sind vier Alkaloide bekannt, deren Polarisationsvermögen folgen:

Chinin in alkoholischer Lösung  $[\alpha]_D^{20} = 184^{\circ}25$ , links

„ „ saurer „ „  $[\alpha]_D^{20} = 287^{\circ}16$

Chinidin in alkohol. Lösung  $[\alpha]_D^{20} = 250^{\circ}75$ , rechts

„ „ saurer „ „  $[\alpha]_D^{20} =$  noch nicht bestimmt

Cinchonin in alkohol. Lösung  $[\alpha]_D^{20} =$  noch nicht bestimmt

„ „ saurer Lösung  $[\alpha]_D^{20} = 190^{\circ}40$ , rechts

Cinchonidin in alkohol. Lösung  $[\alpha]_D^{20} = 144^{\circ}61$ , links

„ „ saurer „ „  $[\alpha]_D^{20} =$  noch nicht bestimmt

Außer diesen vier Alkaloiden kommt noch ein fünftes vor, welches amorph und löslich ist und dessen Salze gleichfalls amorph sind. De Vry ist dasselbe leicht rechtsdrehend. Ihm ist bis jetzt nicht, das Ablenkungsvermögen zu bestimmen. Es können nun bei der Untersuchung der Rinden drei Fälle vorkommen: 1) Die Untersuchung der Alkaloide zeigt sich inactiv. 2) Es tritt rechtsdrehend ein, wenn das Verhältniß der Alkaloide derart ist, daß die rechts und links drehend vermögen gegenseitig aufheben. 3) Die Lösung ist linksdrehend, wenn vorwiegend Chinidin, amorphes Alkaloid vorhanden ist. 4) Die Lösung ist rechtsdrehend, wenn vorwiegend Cinchonin vorhanden ist. Bedenkt man nun, daß fünf Alkaloide zwei, Chinin und die an

(1) Pharm. J. Trans. [3] 2, 1 u. 531.

Äther leicht löslich sind, so muß der in Äther unlösliche Theil die Polarisationssebene nach Ausziehen der in Äther löslichen Alkaloide anders drehen, als vorher. Diese verschiedene Drehung kann in drei Richtungen stattfinden :  
 1) Es zeigt sich keine Drehung der Polarisationssebene, wenn der in Äther unlösliche Theil genug Cinchonidin enthält, um das entgegengesetzte Drehungsvermögen des Cinchonins zu neutralisiren. 2) Rechtsdrehend, wenn der in Äther unlösliche Theil aus Cinchonin oder Chinidin oder aus beiden besteht, oder wenn die Menge derselben größer ist, als die des Cinchonidins. 3) Linksdrehend, wenn der in Äther unlösliche Theil vollständig oder fast ganz aus Cinchonidin besteht. Die große Schwierigkeit dieser Art der Prüfung liegt in der schwierigen Darstellung nicht zu gefärbter Alkaloïdauszüge. Am wenigsten gefärbt erhält man dieselben folgendermaßen. Nach Wägung der Gesamtmenge der Alkaloide werden dieselben in schwacher Essigsäure gelöst und zur Lösung wenige Tropfen Bleiessig gegeben. Nach Ausfällung des Bleies durch Schwefelwasserstoff wird filtrirt und die Alkaloide mit Natriumhydroxyd gefällt. Nach dem Waschen und Trocknen des Niederschlags wird zur Darstellung der Lösung zum optischen Versuch geschritten. Das Gewicht eines Theils der Alkaloide sei  $p$ . Dieses wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und das Volum der Lösung bestimmt, es sei  $V$ . Dasselbe wird sofort in die 100 mm lange Prüfungsröhre filtrirt, dieselbe völlig ausgefüllt und geschlossen. Die Lösung muß aber völlig klar sein. Sind nun die Alkaloide in einem solchen Verhältniß, daß die Lösung die Polarisationssebene nicht verändert, so wird  $0^\circ$  notirt. Im anderen Fall sei das Drehungsvermögen nach rechts oder links  $a^\circ$ . Dieß sind die nöthigen Daten zur Berechnung des Drehungsvermögens =  $(a)j$  der gemischten Alkaloide nach der Formel :

$$(a) j = \frac{a \cdot V}{p}$$

rechts oder links drehend. Nach dieser Bestimmung wird

Chinorinden-  
prüfung.

Chinarinden-  
prüfung.

ein zweiter Theil der Alkaloïde mit Aether behandelt und die Abweichung des in Aether unlöslichen Theils auf dieselbe Weise bestimmt. Nach diesen beiden Bestimmungen erhält man zwei Daten, die trotz der Unvollkommenheit dieser Methode doch wichtige Anhaltspunkte zur Werthbestimmung der Chinarinden geben. De Vry räth in einer weiteren Abhandlung über diesen Gegenstand, den zwei Bestimmungen noch die der in Aether löslichen Alkaloïde zuzufügen.

Nach O. Hesse (1) reicht die Beobachtung der Ablenkung der Polarisationssebene, welche die Gesammtheit der Alkaloïde der Chinarinden einerseits und der in Aether schwer lösliche Antheil derselben andererseits bewirkt, nicht aus, wie de Vry meint, um daraus auch nur annähernd ein richtiges Urtheil über den Werth der Rinde fallen zu können, wenn, wie Hesse annimmt, de Vry beabsichtigt, den Werth der Chinarinden allein auf deren Gehalt an Chinin zu bemessen. Uebrigens ist noch allein der Wirkungswerth  $[\alpha]$  für Chinin und Chinidin richtig ermittelt worden, nämlich für :

Chinin in alkoholischer Lösung  $\alpha_j = - 184^{\circ}85$ , nach de Vry und Alluard.

Chinidin in alkoholischer Lösung  $\alpha_j = - 118^{\circ}$ , nach Scheibler.

während  $[\alpha]$  bei den anderen Chinaalkaloïden, dem Conchinin und Cinchonin, bezüglich der Richtigkeit noch zu wünschen übrig läßt. Nach de Vry und J. Jobst findet sich in den Javarinden eine amorphe Base und nach Hesse's eigenen Beobachtungen in den Neilgherryrinden nicht selten Paridin, beides Substanzen, deren optisches Verhalten unbekannt ist, welche jedoch sicherlich Einfluß auf die Ablenkung des Chinins haben. Selbst aber in den Fällen, in denen beide amorphe Substanzen fehlten, nimmt Aether von Cinchonin und Chinidin gerade so viel auf,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 692; Arch. Pharm. [2] 148, 27.

dass sich die zweite Beobachtung, d. h. die mit dem angeblich unlöslichen Antheil, von der Wahrheit ziemlich entfernen muss. Der Chiningehalt wird sich wahrscheinlich in der Weise ermitteln lassen, dass man die neutralisirte schwefelsaure Lösung sämmtlicher Chinabasen mit einem kleinen Ueberschuss von weins. Kalinatron ausfällt und den aus Chinin und Chinidintartrat bestehenden Niederschlag nach vorheriger Auflösung in verdünnter Schwefelsäure auf seine Ablenkung prüft, da anzunehmen ist, dass die grosse Differenz, die beide Basen für sich in Betreff von  $[\alpha]$  zeigen, auch bei den Tartraten entsprechend stattfinden wird.

Chinarinden-  
prüfung.

C. Schacht (1) bespricht verschiedene Methoden der Bestimmung des Alkaloidgehalts der Chinarinden, insbesondere eingehend auf diejenige von Hager (2) und auf eine von Ihm selbst empfohlene.

C. Mann (3) vertheidigt sich gegen einen Ausspruch von E. Thorey (4) und van der Burg (5), nach welchem die Trennungsmethode des Chinins vom Chinidin, welche Mann (6) vorgeschlagen, eine irrthümliche wäre. Derselbe giebt jedoch zu, dass Er die Methode zur quantitativen Bestimmung der bezeichneten Chinabasen nicht mit der Schärfe behandelt habe, als es hätte geschehen sollen, woran der Mangel an Zeit die Ursache war.

Trennung  
des Chinins  
von Chinidin.

K. Koch (7) verfährt zur Abscheidung des Curarins wesentlich nach Dragendorff's Methode. Die zu untersuchenden gehörig zerkleinerten Organe versetzte Er bis zur dünnflüssigen Breiconsistenz mit destillirtem, durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser. Die sauren wässerigen Auszüge wurden unter wiederholtem Umrühren 24 Stunden lang bei einer Temperatur von 40 bis 50° digerirt, darauf

Nachweis von  
Curarin.

(1) Arch. Pharm. [2] 143, 97. — (2) Jahresber. f. 1869, 942. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. 10, 862. — (4) Dasselbst 280. — (5) Jahresber. f. 1865, 737. — (6) Jahresber. f. 1868, 707. — (7) Chem. Centr. 1871, 232; Russ. Zeitschr. Pharm. 9, 719.

Nachweis von  
Cerealin.

colirt, der ausgedrückte Breirückstand i  
bis zur dünnflüssigen Breiconsistenz  
haltigem Wasser versetzt, wie früher  
die vereinigten Colaturen im Wasser  
sistenz eingedampft. Die so erhal  
wurden mit dem drei- bis vierfachen  
setzt und unter öfterem Umschütteln  
gelassen, darauf filtrirt und der Weing  
erkaltete wässerige Flüssigkeit wurd  
Stunden lang mit dem halben Volu  
schüttelt, um die Verunreinigungen z  
Scheidung der beiden Flüssigkeiten  
Amylalkohol mit einem Scheidetrichter  
Operation wiederholt. Darauf wurde  
Flüssigkeit zur Syrupdicke eingeeengt  
Alkohol von 95° versetzt, nach  
rühren filtrirt, zum Filtrat einige Tropf  
gesetzt, Kohlensäure eingeleitet und  
Alkohol wurde darauf im Wasserbade  
Rückstand in 10 bis 15 cbcm Wasser g  
der verschiedenen Organe waren gelb  
färbt, mit Ausnahme der Nieren, deren  
eine hellere Farbe zeigte. Hatte man  
oder Erbrochenein zu thun, so wurd  
gesetzt und dann ohne Weiteres auf  
Trockne verdampft. Der Rückstand w  
fein gepulvert, mit schwefelsäurehalt  
gossen und behandelt, wie es bei den  
worden. Die vereinigten Colaturen  
eingedampft, der Rückstand in destill  
nommen und filtrirt. Bei den Fäces  
selbe Behandlung ein wie bei den O  
wurde das Filtrat eingedampft, der  
solutem Alkohol behandelt, das Filtrat  
strohgelbe klare Rückstand in 10 cbcm  
Harn versetzte man, so lange ein

wurde, mit Barytwasser, fügte Glaspulver zu bis zum dünnen Brei und dampfte auf dem Wasserbad zur Trockne. Das Glaspulver wurde dann fein zerrieben in Flaschen gebracht, mit absolutem Alkohol übergossen und drei Tage lang unter öfterem Schütteln digerirt. Dann wurde filtrirt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand in destillirtem Wasser gelöst, Kohlensäure eingeleitet und das Filtrat mit Amylalkohol zwei Stunden lang geschüttelt. Nach dreimaliger Behandlung mit Amylalkohol wurde die Harnportion abgedampft und der Rückstand in 10 cbcm Wasser gelöst, wobei stets eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit erhalten wurde. Bezüglich der Auffindung des Curarins in den Flüssigkeiten giebt Koch wie die meisten Toxicologen mehr auf die physiologischen Reactionen, als auf die chemischen. Er theilt folgende hauptsächlichsten chemischen Reactionen mit: 1) *Concentrirte Schwefelsäure*:  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  cbcm derselben wurden mit 0.00006 g Curarin, das durch Verdunsten einer geeigneten Lösung neben Schwefelsäure auf einem Uhrgläschen ausgeschieden war, versetzt. Es trat dabei sogleich Rothfärbung ein, die beim Stehen dunkler wurde, nach vier Stunden in Rosenroth überging und diese Färbung noch am andern Tage zeigte. Strychnin bleibt unverändert. Wurde statt concentrirter Schwefelsäure das zweite oder dritte Hydrat angewendet, so trat die Rothfärbung nur spurenhafte ein und war sehr undeutlich. 2) *Verdünnte Schwefelsäure*: Abgedampfte Lösungen von Curarin wurden in Uhrgläschen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 50) übergossen und im Wasserbade abgedampft. Die saure Flüssigkeit blieb Anfangs völlig ungefärbt, als sie jedoch fast abgedampft war wurde sie röthlich, kurze Zeit darauf purpurfarben, welche Farbe schliesslich in Schwarz überging. Entfernt man das Uhrglas wenn sein Inhalt purpurroth ist vom Dampfbad, so ist die Farbe noch ein bis zwei Stunden deutlich sichtbar. Fügt man der purpurroth gefärbten Flüssigkeit chroms. Kali hinzu, so verschwindet das Purpurroth sofort, ohne eine Blaufärbung

Nachweis von  
Curarin.

Nachweis von  
Curarin.

zu zeigen. 3) *Schwefelsäure* un-  
tersuchende Substanz wurde an  
 $\frac{1}{2}$  cbcm concentrirter Schwefelsäure  
in eine Lösung von chroms. Kali  
befeuchteten Spitze des Glasstab  
umgeführt. Wo der Glasstab her-  
zuerst braunroth gefärbte Fäden  
blau färbten, allmählig roth wur-  
mehrere Stunden, ja Tage behielten  
trat diese Färbung nicht deutl  
0.00012 g. — In Chloroform ist d  
doch aber so viel, daß die Löslich  
der Farbenreactionen ausreicht.  
und Petroleumäther scheint Cura-  
sein; denn die Rückstände dies  
weder farbige noch physiologische  
ob das Curarin in saurer oder al-  
diesen geschüttelt wurde. Cur-  
schwächer als das Curare. Bei  
Magen gebracht oder subcutan  
gelingt durch chemische Reactionen  
auch in chronisch verlaufenden I-  
giftungen, die tödtlich enden, gelb  
Harn sowie in allen Organen.  
einmal. . Bei chronisch verlaufend  
Curarin im Erbrochenen, im Harn  
bis drei Tage lang nachweisbar,  
subcutaner Injection. Die Leber  
und die Lungen sind in gerichtli-  
die am meisten Erfolg zur Festst-  
giftung versprechen.

Nachweis von  
Strychnin.

Wenzell (1) zieht als empfi-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 1  
1870, 386.

Strychnin eine Lösung von 1 Th. übermangans. Kali in 2000 Th. Schwefelsäure der grünen Farbe wegen vor im Vergleiche zu der purpurrothen wässerigen Lösung.

Nach Versuchen von Stammer (1) ist die Anwendung von Kohle bei Zuckerbestimmungen zur Entfärbung und Reinigung der Lösungen unstatthaft, indem die allgemein verbreitete Meinung der Nichtabsorption des Zuckers eine irrthümliche ist. Zucker-  
bestimmung.

P. Casamajor (2) stellte darauf fest, daß die Absorption des Zuckers aus Lösungen durch Thierkohle einen Fehler von 0.2 bis 0.6 Proc. veranlasste, welcher Betrag bei optischen Zuckerproben innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler fällt. — Derselbe (3) fügt den Zuckerlösungen zur Entfärbung solche Salze zu, welche mit Bleisubacetat dichte, den Farbstoff mit niederreißende Niederschläge geben, wie Chloride, Sulfate, Phosphate, Jodide.

G. H. Gill (4) fand, daß Zuckerlösungen, die unter Anwendung von Bleizucker entfärbt wurden, ein ganz anderes Rotationsvermögen besitzen, so daß die s. g. Polarisation des Syrups, der viel Invertzucker enthält, werthlos wird. Wird aber das Blei entfernt oder die Flüssigkeit angesäuert, so wird das ursprüngliche Rotationsvermögen wieder hergestellt. Wahrscheinlich wird eine Verbindung von Blei und Levulose gebildet, die rechtsdrehend ist. Wenn nun eine Invertzucker enthaltende Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Blei gelöst wird, so verliert derselbe ganz oder theilweise sein linksdrehendes Rotationsvermögen und die erste directe Lesung wird zu hoch. Wird nun die Lösung angesäuert und durch Kochen invertirt, so hat der ursprüngliche Invertzucker seine wahre linksdrehende Wirkung wieder erhalten, und wird zu demselben der Invertzucker, der von Rohrzucker herrührt, addirt, so giebt die Prüfung gly-  
kosehaltiger  
Zucker.

(1) Am. Chemist 1871, 1, 378. — (2) Daselbst 2, 167. — (3) Eben-  
daselbst 168. — (4) Chem. News 22, 139; Chem. Soc. J. [2] 2, 91.



Prüfung gly-  
kosehaltiger  
Zucker.

Ablesung einen zu hohen Gehalt an Rohrzucker. Dieser Schwierigkeit entgeht man durch Ansäuern der Flüssigkeit vor der ersten Lesung vermittelt einer starken Lösung von schwefliger Säure, welche den Vortheil besitzt, das Blei zu entfernen und die Flüssigkeit zu entfärben, während sie unfähig ist, den Rohrzucker in der Kälte in 24 Stunden zu invertiren. Die bleichende Kraft ist so stark, daß der schlimmste Syrup dadurch von strohgelber Farbe wird und überdies kann nachher die Invertirung vollführt werden ohne Farbenänderung, während bei der gewöhnlichen Methode die Flüssigkeit oft roth wird. Beim Titriren der Glucose mit Fehling'scher Lösung führt die Gegenwart des Blei's zu einem viel niedrigeren Resultat. Auch hier dient schweflige Säure zu seiner Entfernung und begünstigt nebenbei das Bestehen des Kupferoxyduls.

Syrupanalyse.

A. Vivien (1) erklärt alle bisher gebräuchlichen Verfahren der Analyse von Syrupen für falsch und beschreibt ein von Ihm angewandtes.

Mostprüfung  
auf Zucker.

Nach C. Weigelt (2) ist die Oechsle'sche Mostwage zu genauen Zuckerbestimmungen nicht ausreichend, sie giebt einfach das spec. Gewicht. Der Reductionstabelle der Oechsle'schen und der Klosterneuburgerwage schließt Weigelt eine Tabelle an, nach welcher Er die Grade Oechsle's in Zuckerprocente umrechnete.

Prüfung von  
Fruchtsäften.

H. Hager (3) giebt Unterscheidungsmerkmale der ächten und der künstlich gefärbten rothen Fruchtsäfte.

Wein  
prüfung.

Nach Lapeyrère (4) wird ein mit einer concentrirten Lösung von essigs. Kupferoxyd getränkter Filtrirpapierstreifen beim Eintauchen in einen mit *Blauholzextract* gefärbten Rothwein blauviolett, in nicht künstlich gefärbten Rothwein dagegen nur grau oder höchstens röthlichgrau.

(1) Chem. News 23, 281; Am. Chemist 1871, 258; Chem. Centr. 1871, II, 455. — (2) Chem. Centr. 1871, 604. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 234. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 234 aus Pol. Centrbl. 1870, 944.

Nach Tuchschnid (1) enthält der Obstwein im Mittel von zahlreichen Bestimmungen 0.11 bis 0.40 Proc.  $\text{CaCO}_3$ , während der Kalkgehalt des Traubenweins höchstens 0.049 ausmacht. Durch eine Kalkbestimmung lasse sich demnach der Zusatz von Obstwein zu Traubenwein berechnen.

Wein-  
prüfung.

A. Metz (2) befreit zuvörderst das Bier durch Schütteln möglichst von Kohlensäure, bestimmt dann mittelst eines empfindlichen Aräometers bei 14° das spec. Gewicht. Als dann werden 500 cbcm zur Verjagung des Weingeists bis auf  $\frac{1}{3}$  eingekocht, nach dem Abkühlen wieder auf 500 cbcm mit Wasser aufgefüllt und abermals das spec. Gew. bestimmt. Aus beiden Bestimmungen läßt sich der Gehalt an Extract und an Alkohol berechnen.

Bierprüfung,  
aräometri-  
sche.

A. Renard (3) gründet den Nachweis von Erdnußöl im Olivenöl auf die Gegenwart von Arachinsäure in ersterem, welches aber zu mindestens 4 Proc. in der Mischung vorhanden sein muß.

Olivenöl-  
prüfung.

W. Stein (4) liefert einen Beitrag zur Erkennung der Farben auf Garnen und Geweben und zwar vorerst nur zur Erkennung der s. g. aufgefärbten, nicht aber der aufgedruckten. Mineralfarben, wie sie beim Zeugdruck Verwendung finden, sind dabei nicht berücksichtigt.

Erkennung  
von Farb-  
stoffen.

Huizinga (5) benutzt die Fähigkeit des Traubenzuckers, die Wolfram- und Molybdänsäure zu blauem wolframs. Wolframoxyd beziehungsweise zu molybdäns. Molybdänoxyd zu reduciren, zur Auffindung des Zuckers, sowie besonders zur Entdeckung desselben im normalen Harn. Die Wolframsäure wird nur in alkalischer Lösung

Harnprüfung  
auf Zucker.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1870, 971; Zeitschr. anal. Chem. 1871, 231. — (2) Dingl. pol. J. 201, 547; Chem. Centr. 1871, 816. — (3) Compt. rend. 73, 1830. — (4) Zeitschr. Chem. 1871, 120; Chem. Centr. 1871, 22; Dingl. pol. J. 200, 51. — (5) Zeitschr. Chem. 1871, 250 aus Arch. Physiolog. 3, 496.

<sup>ung</sup>  
<sup>ker.</sup> reducirt, die Molybdänsäure sowohl in alkalischer wie in saurer.

R. Maly (1) untersuchte, welche Harnbestandtheile die Trommer'sche Reaction auf Zucker im Harn beeinträchtigen, und fand diese im Kreatinin und Harnfarbstoff. Beide Substanzen wirken auf Kupferoxydul lösend ein. Dieses gelöste Kupferoxydul läßt sich durch Zusatz von etwas Zinkoxyd wieder abscheiden und bildet darauf einen gelben Ring. Um geringe Mengen von Zucker im Harn nachzuweisen rath Maly, letzteren stets durch Digeriren mit Thierkohle zu entfärben; der Kupfervitriol sei ferner der alkalisch gemachten Flüssigkeit so lange zuzusetzen, daß ein kleiner Theil Kupferhydroxyd noch ungelöst sei und wäre dann bei nochmaligem Erhitzen auf die Gelbfärbung des Kupferoxyds zu achten. Die Empfindlichkeit einer reinen Zuckerlösung auf Kupfersalze ist aber dabei nicht zu erreichen.

J. Seegen (2) prüfte die gebräuchlichsten Methoden zur Nachweisung des Zuckers im Harn, um zu entscheiden, ob im normalen Harn Zucker enthalten sei oder nicht. Er kam zu dem Schlusse, daß es uns an einem zuverlässigen Reagens fehlt, um sehr kleine im Harn gelöste Zuckermengen unzweifelhaft nachzuweisen und daß der normale Harn keinen Zucker in der Menge enthalte, in welcher solcher unzweifelhaft nachgewiesen werden kann.

G. Campani (3) macht gelegentlich von Untersuchungen über diabetischen Harn darauf aufmerksam, daß basisch essigs. Blei, das mit sehr wenig essigs. Kupfer versetzt ist, ein empfindliches Reagens auf Glucose abgibt, umgekehrt aber basisch essigs. Blei und Glucose sich zur qualitativen Nachweisung kleiner Mengen von Kupfer ver-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 53, 477; Zeitschr. anal. Chem. 1871, 382; im Ausz. Chem. Centr. 1871, 601. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 54, 9; Pharm. J. Trans. [3] 20, 202. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 415.

wenden lassen. Zur Prüfung auf Glucose erhitzt man 5 bis 6 ccm einer concentrirten Lösung von kupferhaltigem basisch essigs. Blei nahe zum Sieden und läßt dann etwas des zu prüfenden Harns auf die heiße Lösung fließen. Enthält der Harn 0.5 Proc. Glucose, so beobachtet man eine rothe Färbung an den Berührungsstellen, enthält er nur 0.1 Proc., so tritt eine gelbe Färbung ein.

Salkowsky (1) macht Bemerkungen zur Harnanalyse.

Harnanalyse.

Versetzt man nach M. Jaffé (2) eine farblose oder nur schwach gelb gefärbte Indicanlösung mit etwa einem gleichen Volum reiner Salzsäure und fügt darauf vorsichtig einige Tropfen Chlorkalklösung unter Umschütteln zu, so färbt sich das Gemisch augenblicklich intensiv blau und trübt sich durch ausgeschiedenen Indigo, der sich in einigen Stunden in Flocken vollständig abgesetzt hat. Eben so schön fällt die Reaction aus, wenn die Indicanlösung unrein ist, ja indicanreicher Harn, wie z. B. Pferdeharn, giebt ohne jede Vorbereitung eine eben so schnelle und vollständige Ausscheidung des blauen Pigments wie reine Lösungen des Indicans. Bei indicanarmen Flüssigkeiten, wie Menschen- und Hundeharn, erhält man während des Concentrirens durch Abdampfen die Reaction durch zeitweisen Zusatz von kohlens. Natron oder Kalkwasser fortwährend schwach alkalisch, damit das Indican sich nicht in saurer Lösung zersetze. Zur Entfernung fremdartiger, die Ausscheidung des Indicans verhindernder Stoffe eignet sich Eisenchlorid.

Nachweis und Bestimmung des Indicans, insbesondere im Harn.

J. Lefort (3) bespricht die von Taylor empfohlene Nachweisung des Blutes mit Hilfe von Guajactinctur und Wasserstoffsuperoxyd, wodurch eine blaue Färbung der Flüssigkeit erzeugt wird. Dieses Reagens ist sehr schätzenswerth, wenn das Blut auf weissen Geweben sich befindet,

Nachweis von Blut.

(1) Zeitschr. Chem. 1871, 248 aus Arch. f. patholog. Anat. 53, 58. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 126 aus Arch. f. d. g. Physiologie 3, 448. — (3) Monit. scient. [3] 11, 800.

Nachweis von  
Blut.

die nicht durch andere Substanzen verunreinigt sind, doch müssen, um ganz sicher zu gehen, noch andere Reagentien die Anwesenheit des Blutes constatiren. Befinden sich Blutflecken aber auf gefärbten Stoffen oder auf solchen, die noch durch andere Substanzen, wie Nasenschleim oder Speichel, verunreinigt sind, so liefert diese Guajacreaction keinen Beweis für Anwesenheit von Blut, da auch andere Substanzen und namentlich die beiden angeführten eine Bläuung geben. Tritt aber durch Guajactinctur und Wasserstoffsperoxyd mit dem zu untersuchenden Flecken gar keine Bläuung auf, so ist man sicher, daß der betreffende Flecken frei von Blut ist.

J. W. Gunning (1) hat in Gemeinschaft mit J. van Geuns im essigs. Zink eine Substanz gefunden, die den Blutfarbstoff vollständig aus seinen selbst sehr verdünnten Lösungen ausfällt.

Milch-  
prüfung.

Bei Anlaß von Milchuntersuchungen wurde die Beobachtung gemacht, daß die Beschaffenheit der Caseintheilchen das spec. Gewicht der Milch beeinflusst. Die Beschaffenheit des Caseins hängt aber von der Länge des Aufbewahrens der Milch ab. Die Bestimmung des spec. Gewichts muß mit frischer Milch vorgenommen werden, indem, wenn die Milch in verschlossenen Gefäßen während zwei bis drei Tagen aufbewahrt wurde, das spec. Gewicht derselben sehr merklich fällt. Drei Milchproben, die vier Tage in verschlossenen Flaschen aufbewahrt wurden, lieferten bei der Bestimmung des spec. Gewichts, der Aschenmenge und der festen Bestandtheile folgende Zahlen :

|    | Spec. Gew.<br>bei 60° F. | Proc. fester Stoffe bei<br>212° F. getrocknet | Proc. an<br>Asche |
|----|--------------------------|-----------------------------------------------|-------------------|
| a. | 1.0004                   | 11.84                                         | 0.94              |
| b. | 0.9960                   | 10.48                                         | 0.75              |
| c. | 1.0184                   | 8.92                                          | 0.66.             |

(1) Chem. Centr. 1871, 37; Zeitschr. anal. Chem. 1871, 508. —

(2) Pharm. J. Trans. [3] II, 606.

Diese Zahlen zeigen, daß manchmal das höchste spec. Gewicht der Milch mit den geringsten Procenten an festen Stoffen zukommt. Um die Güte der Milch zu beurtheilen, liefert also die Bestimmung des spec. Gewichts allein keinen Anhaltspunkt, das Trocknen im Wasserbad und Wägen des Rückstandes darf nicht umgangen werden.

Milch-  
prüfung.

J. A. Wanklyn (1) empfiehlt, den Stickstoff des Caseins in Ammoniak überzuführen und zur Prüfung der Milch dann das Ammoniak zu bestimmen. Casein liefert 6.5 Proc. Ammoniak. Nimmt man in normaler Milch 4 Proc. Casein an, so geben 100 Theile normale Milch 0.26 Proc. Ammoniak. Zur Prüfung der Milch werden 5 g derselben mit Wasser auf 500 cbcm verdünnt. Zu einer Analyse genügen 50 mg oder 5 cbcm der verdünnten Milch. Zuerst bringt man in eine tubulirte Retorte von 1 l Inhalt 400 cbcm Wasser, darauf 50 cbcm einer alkalischen Lösung von übermangans. Kali, dargestellt durch Lösen von 8 g krySTALLISIRTEM Permanganat und 200 g Kalihydrat in 1 l Wasser. Die Retorte wird darauf mit einem Liebig'schen Kühler verbunden und destillirt, bis eine Probe des Destillates mit Hilfe des Nessler'schen Reagenses kein Ammoniak mehr erkennen läßt. Nun werden 50 cbcm der verdünnten Milch in die Retorte gebracht, dann noch 10 g Kalihydrat und 0.4 g übermangans. Kali, worauf alles Ammoniak überdestillirt wird. Der Ammoniakgehalt wird dann mit Hilfe des Nessler'schen (2) Reagenses bestimmt.

---

H. Kolbe (3) beschreibt erprobte *Laboratoriumseinrichtungen*, nämlich eine Ventilationsvorrichtung, eine Central- Apparate.

(1) Pharm. J. Trans. [8] 3, 123. — (2) Jahresber. f. 1856, 410; f. 1871, 876. — (3) J. pr. Chem. [2] 3, 28; Am. Chemist 1871, 1, 420.

**Apparate.** heizung mit Wasserdampf und eine Selbstvorrichtung.

H. Fleck (1) beschreibt einen einfachen und Gaswaschapparat.

Frank Cloves (2) beschreibt ein Gasregulator, der sich besonders eignet von Stickoxydul und anderen Gasen, zu denen eine bestimmte Temperatur erforderlich ist.

Chr. Oechsle (3) giebt eingehende Beschreibung über das von ihm (4) construirte Control-Apparat.

F. Springmühl (5) beschreibt elektrisches für Temperatur und Druck.

H. Wild (6) beschreibt verbesserte Temperaturcompensation des Wagbarometers.

H. Wild (7) beschreibt eine Methode Barometerröhren ohne Auskochen und Zerspringens.

A. Kurz (8) beschreibt ein Quecksilber-Luftleere.

A. Heller (9) beschreibt ein in Griffenes Barometer ohne Quecksilber. Die Wage zur Bestimmung der Aenderungen Gewichts der Luft dar.

V. Regnault (10) beschreibt ein Messung hoher Gasdrucke.

F. A. Wolff und Söhne (11) instruiren Bunsen'sche Wasserluftpumpen

(1) J. pr. Chem. [2] 3, 549. — (2) Chem. S. Ann. Chem. Centr. 1871, 769. — (3) Dingl. pol. J. 2 rescher. f. 1870, 1061. — (4) Dingl. pol. J. 200, 2. Bull. 18, 182. — (5) Pogg. Ann. 144, 137; 1 509. — (6) Pogg. Ann. 143, 315. — (7) Pogg. Phil. Mag. [4] 41, 401. — (8) Ann. chim. phys. Ann. 143, 397; N. Arch. ph. nat. 44, 311. — (9) 33, 65.

von Glas, sammt Einrichtungen zum Abdampfen, Kochen, Destilliren im Vacuum, zum Filtriren, Trocknen von Krystallen und Kräutern. Apparate.

E. Zettnow (1) beschreibt und veranschaulicht durch eine Zeichnung einen von Ihm modificirten Bunsen'schen Ersatzapparat der *Wasserluftpumpe* und wendet statt Wasser als Ablauf Flüssigkeit eine wässrige Zinnchloridlösung von 1·8 spec. Gew. an.

Th. Koller (2) empfiehlt für Apothekenlaboratorien den von Bunsen vorgeschlagenen, aus zwei durch Bleiröhren communicirenden Flaschen bestehenden *Filtrirapparat*.

E. Reichardt (3) setzt bei *Destillation* sehr flüchtiger Substanzen, wie z. B. Aether, zwischen Destillationsgefäß und Liebig'schen Kühler ein zweimal rechtwinkelig gebogenes Glasrohr an, dessen kürzerer Schenkel 1 Fuß, der längere Schenkel 2 Fuß und die Verbindungsstrecke 1 Fuß lang ist. Ferner beschreibt Er Klammern zu Büretten und einen einfachen und billigen Polarisationsapparat.

K. W. Zenger (4) beschreibt und veranschaulicht durch eine Zeichnung eine, den gebräuchlichen Briefwagen ähnelnde, *Tangentenwage* zur Bestimmung der Dichte flüssiger und fester Körper durch directe Ablesung und entwickelt die Theorie derselben.

A. De-Negri (5) hat an dem bekannten Bunsen'schen Apparat zur *Messung der Dichte von Gasen* durch Bestimmung ihrer Ausflusgeschwindigkeit aus engen Oeffnungen eine Abänderung angebracht zur genaueren Bestimmung der Ausflußzeit und zur Unabhängigmachung des Genauigkeitsgrads von der Geschicklichkeit des Ex-

(1) Pogg. Ann. **143**, 609. — (2) N. Jahrb. Pharm. **35**, 205. —  
(3) Arch. Pharm. [2] **145**, 111. — (4) Phil. Mag. [4] **41**, 443. —  
(5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1870, 913.



**Apparate.** perimentators. Das „Pneumodensimetro automatico“ ist durch eine Zeichnung veranschaulicht.

Alex. Müller (1) beschreibt einen *Verbrennungsofen* für organische Analyse, der bei Schöber und Söhne in Berlin verfertigt wird.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 1.



## Technische Chemie.

---

N. S. Keith (1) berichtet über die Anwendung von *amalgamirten Kupferplatten bei der Goldamalgamation*. Die zu diesem Zwecke benutzten Platten müssen aus weichem, nicht hart gewalztem Kupferblech, von dem 1 Quadratfuß etwa 3 Pfund wiegt, hergestellt werden. Diese Bleche werden ausgeglüht, gerichtet, dann auf den Tafeln der Stampfmühle befestigt. Mit Asche und Sand wird darauf die Oberfläche der Platten sorgfältig gereinigt, gewaschen mit Wasser und dann mit einer Lösung von Cyankalium benetzt. So vorbereitet wird das Kupfer mit einem Gemisch von feinem Sand, Salmiak und Quecksilber gerieben. Auch kann man Gold- oder Silberamalgam auf die Kupferplatte reiben, sie nimmt dann sehr leicht das Gold aus den Erzen auf. Die amalgamirte Platte muß in der Stampfmühle immer ganz metallisch bleiben. Namentlich das Kohlensäure enthaltende Wasser überzieht die Platte leicht mit einer dünnen Schichte, die die Aufnahme von Gold erschwert, auch die in der Stampfmühle leicht entstehenden Eisen- und Kupfervitriole machen die Platten blind. Durch Zusatz von Kalk zu dem benutzten

Metalle,  
Legirun-  
gen.  
Gold.

(1) Berg- u. Hütt.-Zeitg. 1871, Nr. 81; Dingl. pol. J. 201, 334.

**Gold.** Wasser beseitigt man diese Uebelstände. Das benutzte Quecksilber muß frei von anderen Metallen (außer Gold und Silber) sein. Alle 6 Stunden müssen die Platten durch Waschen mit klarem Wasser gereinigt werden.

Das in den Amalgamirwerken zu Lend bei Gastein durch Ausglühen des Goldamalgams erhaltene *Mühlgold* bildet unregelmäßige faustgroße Stücke, in denen das Gold durch Quecksilber, Schwefelkies, Bleiglanz, Sand und Eisen-theilchen verunreinigt ist. Dasselbe wird zur Reinigung in Tiegeln unter Borax zusammengeschmolzen. Auf den Barren bildet sich nachher ein sehr fest am Metall haftendes Lech. E. Priwoznik (1) analysirte dieses Lech und fand darin, wenn man von den mechanischen Beimengungen (Gold, Schwefelnatrium, Spuren von Borsäure und von Antimon) absieht: Schwefelsilber 61.99; Schwefel-eisen 29.04; Schwefelblei 5.33; Schwefelkupfer 3.64 Proc. Der große Gehalt an Silber in diesem Gemisch ließ es wünschenswerth erscheinen, das Gold ohne die Lechbildung umschmelzen zu können. Um die dabei anzuwendende Methode zu ermitteln, unterwarf Priwoznik das Mühlgold einer Analyse und fand:

|             |         |
|-------------|---------|
| Gold        | 66.56   |
| Silber      | 28.69   |
| Quecksilber | 5.78    |
| Eisen       | 1.14    |
| Blei        | 0.66    |
| Kupfer      | 0.87    |
| Schwefel    | 0.47    |
| Antimon     | } Spur. |
| Kieselsäure |         |

Aus dieser Analyse und der Zusammensetzung des Lechs folgt, daß man, wenn die Bildung des letzten vermieden werden soll, das Gold unter einer oxydirenden Decke schmelzen muß, um den Schwefel und die unedlen Me-

(1) Dingl. pol. J. **300**, 41.

talle zu beseitigen. Mit der nöthigen Menge eines Gemisches von 2 Th. Natronsalpeter und 1 Th. Borax als Flussmittel gelang es, das Gold ohne Lechbildung so umzuschmelzen, daß ein dehnbares Metall mit 723 Th. Gold und 250 Th. Silber in 1000 Th. erhalten wurde.

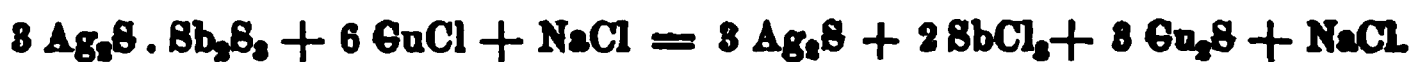
Um bei der *Trennung von Gold und Silber* letzteres Gold, Silber. aus dem Sulfat durch Eisenvitriol abzuscheiden, hält es F. Gutzkow (1) für allein praktisch, das Silbersulfat in Krystallen durch eine Lösung von Eisenvitriol zu zersetzen. Man gießt die heiße trübe dickflüssige Masse, die man bekommt bei der Behandlung des Scheidegutes mit concentrirter Schwefelsäure, in eine geräumige gusseiserne Pfanne, welche mit verdünnter Schwefelsäure von 58° B. und etwa 110° C. gefüllt ist. Zu dem Gemische fügt man eine kleine Menge Wasser. Die Quantität desselben soll so groß sein, daß die zum Lösen des Silbers benutzte Schwefelsäure auch auf 58° B. verdünnt werden könnte. Durch den Wasserzusatz entsteht ein Niederschlag von Blei- und Silbersulfat, der das in der Lösung suspendirte Gold und andere trübende Substanzen niederreißt. Die geklärte heiße, von Gold und Blei befreite Lösung zieht man in eine zweite Pfanne, in der sie mit Wasser gekühlt wird. Hier bildet sich eine zolldicke Kruste von Silbersulfatkrystallen. Die über derselben stehende Mutterlauge wandert in die erste Pfanne zurück, um dort als Schwefelsäure von 58° B. zu dienen. Die Krystalle sind in der Regel durch ein rothes Kupfersalz verunreinigt. Sie werden in einen mit Blei ausgeschlagenen Kasten auf einen falschen Boden gebracht und hier mit der Eisenvitriollösung übergossen. Zuerst löst sich die kleine Menge von Kupfersalzen, die ersten Antheile der unter dem Filter ablaufenden Eisenlösung werden deshalb für sich aufgefangen und auf

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 114; Zeitsch. Chem. 1871, 317; Bull. soc. chim. [2] 15, 147; Chem. News 23, 280; Dingl. pol. J. 199, 403.

Kupfer verarbeitet. Ist das Kupfer gelöst, so wird das Silber reducirt, es bleibt in Form einer dichten zusammenhängenden Masse auf dem Filter. Etwa gelöstes Silber scheidet sich nachträglich aus der Eisenoxydlösung ab und wird mit der Hauptmasse vereinigt. Das reducirtes Silber wird gewaschen, gepresst und geschmolzen. Die Lösung von Eisenoxydsulfat wird durch Behandlung mit Eisenblechen wieder in eine Eisenvitriollösung verwandelt; man braucht für 1 Centner reducirtes Silber etwa 20 Kubikfuß der Eisenvitriollösung.

Silber.

Louis Eich (1) berichtet über die von B. Kröncke benutzte Methode zur Zugutemachung der *chilesischen Silbererze*. Die Amalgamation des metales calidos (gediegenes Silber, Chlor-Brom-Jodsilber) bereitet keine Schwierigkeiten, dagegen die metales frios (Schwefel-Arsen-Antimonverbindungen) kamen bei den üblichen Amalgamirmethoden größtentheils in die Rückstände. Diese (relaves) so wie die rohen metales frios behandelt Kröncke in folgender Weise. Auf das fein gepulverte Erz läßt Er eine heiße concentrirte Lösung von Kupferchlortür und Kochsalz einwirken. Bei der Verarbeitung von Rothgiltigerz verläuft dann ein chemischer Proceß nach der Gleichung :



Das so isolirte Schwefelsilber wird reducirt durch metallisches Zink oder Blei bei Gegenwart der Lösung von Kupferchlortür in Kochsalz :



Bei Verwendung von compactem Schwefelsilber soll zuerst die Bildung von Chlorsilber beobachtet werden können. Am besten wirken Zink und Blei in der Form von Amalgam, man erhält dann sofort Silberamalgam. Das Erz muß

(1) Aus Berg- u. Hütt.-Zeitg. 1871, Nr. 4; Dingl. pol. J. 200, 214; Chem. Centr. 1871, 121.

möglichst trocken dem obigen Prozesse unterworfen werden.

Zur *Trennung der Edelmetalle von Blei* schmilzt <sup>Edelmetalle und Blei.</sup> E. Balbach (1) die Legierung mit Zink zusammen, saigert das Blei aus der entstandenen Zinklegierung der edlen Metalle aus und destillirt aus dem Saigerrückstande das Zink ab unter Benutzung eines an seiner horizontalen Axe drehbaren Ofens, in welchem sich eine Retorte aus Graphit befindet, die je nach der Stellung des Ofens beschickt und entleert werden kann.

C. Wiedemann (2) berichtet über Tessié du Motay's *verbesserstes Verfahren zur Extraction des Goldes und Silbers aus geschwefelten und arsenschwefligen Blei- und Kupfererzen*. Die gerösteten Erze werden mit Kieselsäure (goldhaltigem Quarz) und Metallsilicaten zusammengesmolzen unter Zusatz von Bleioxyd oder anderen Oxyden, welche Schlacken bilden. Die entschwefelten Erze werden so in leicht flüssige Silicate übergeführt. Diese bringt man mit geschmolzenem Blei durch mechanische Arbeit in innige Berührung und entzieht so den Schlacken die edlen Metalle. Das gold- und silberhaltige Blei wird abgetrieben, das Bleioxyd, welches dabei sich bildet, wieder reducirt, um aufs Neue zur Aufnahme von Gold und Silber dienen zu können. Aus der entsilberten und entgoldeten Schlacke werden Blei, Antimon und Kupfer reducirt. Um aus dieser Legierung reines Blei zu erhalten benutzt Tessié das Verhalten des Antimons gegen Wasserdampf. Antimon wird durch denselben oxydirt, Blei nicht. Der Wasserdampf wird erzeugt durch eine Knallgasflamme, die durch ein Löthrohr auf die Legierung geführt wird. Kleine hartnäckig im Blei bleibende Mengen von Antimon entfernt

(1) Aus *Mechanic's Magazine*, März 1871, S. 186; *Dingl. pol. J.* 200, 213. — (2) Aus *Journ. of applied Chemist. durch Engineering and Mining Journal*, Januar 1871, S. 2; *Dingl. pol. J.* 199, 895; *Chem. Centr.* 1871, 828; *Chem. News* 23, 51.

man durch Schmelzen desselben mit Bleisulfat. Der Kupfergehalt der Legirung wird beseitigt durch Zusatz von Schwefelblei.

Rösten  
schwefelhaltiger Erze.

C. M. Tessié du Motay (1) röstet Kupferkies, indem Er das Erz schmilzt und dann in einem Apparate, der aus zwei communicirenden Gefäßen besteht, mit Sauerstoff oder Luft in der Weise behandelt, daß durch den Gasstrom die geschmolzene Masse in Bewegung kommt. Der Apparat ist im Original abgebildet.

Rob. Hasenclever und Wilh. Helbig (2) besprechen die Röstung schwefelhaltiger Erze. Beim Rösten will man entweder Schwefelmetalle in Oxyde verwandeln, um sie verhütten zu können und nimmt dann keine Rücksicht auf die entweichenden Gase, oder man will nur letztere haben und sucht dann an schwefliger Säure möglichst reiche Röstgase zu erzielen, oder endlich, man will sowohl das Röstgut als die Gase verwenden. Im ersten Falle läßt man aus den Röstöfen die schweflige Säure gewöhnlich unbenutzt in die Luft treten. Eine praktische Verwendung fanden die verdünnten Gase in Linz am Rhein und in Belgien auf den Werken von de Laminne zum Aufschließen von Alaunschiefer. Man leitet die Gase von vier Blenderöstöfen in Kanäle, die aus Alaunschiefer zusammengesetzt sind. In einer Länge von 200 m ziehen sich diese Kanäle an einem Bergabhange hinauf. Die Absorption der schwefligen Säure ist vollkommen, durch Verarbeitung der beim Auslaugen der Alaunschiefer erhaltenen Lösungen werden jährlich 1000 kg Aluminiumsulfat und 5000 kg Alaun gewonnen. — Um aus den Röstgasen *Schwefel* abzuscheiden leitet man sie durch glühende Koks. Damit diese Methode nur einigermaßen vortheilhaft ist, müssen die Röstgase reich sein an schwefliger Säure

(1) Aus *Mechanic's Magazine*, December 1870, 474; *Dingl. pol. J.* 199, 221. — (2) *Dingl. pol. J.* 199, 284; *Chem. Centr.* 1871, 267.

und auch unter dieser Voraussetzung hat man die chemischen Prozesse noch nicht ganz in der Hand. — Zur Darstellung von *Schwefelsäure* müssen die Röstgase reich an schwefliger Säure sein, aber eine gewisse Menge von Luft müssen sie enthalten, damit die Bildung von salpetriger Säure aus dem Stickoxyd in der Bleikammer gehörig eintritt. In Schwefelsäurefabriken muß man sich deshalb stets durch Analysen von der richtigen Zusammensetzung der Röstgase überzeugen. Das Rösten der schwefelhaltigen Erze geschieht in Oefen von verschiedener Einrichtung, je nachdem man Stückerze, Graupen oder Schlieche verarbeitet. Die Stückerze röstet man gewöhnlich auf Roststäben oder in Schachtöfen (Kilns). Die Feinkiese muß man mit Thon gemischt zu Klumpen formen und kann sie erst dann auf die Roststäbe bringen. Dabei geht viel von dem Material verloren, der Thon verhindert den größten Theil der Schwefelmetalle an der Verbrennung. Verschiedene Oefen sind deshalb construirt zur Röstung von Feinkiesen. Die Verfasser beschreiben solche Ofenconstructions, indem sie namentlich auf den Muffelofen von Spence, auf den Etagenofen von Perret und auf den Schüttöfen von Gerstenhöfer Rücksicht nehmen. Sie besprechen die Mängel dieser Röstöfen und geben zuletzt an, wie Sie dieselben beseitigt haben. Hasenclever und Helbig rösten Feinkiese in einem Ofen, der aus einem horizontal liegenden Muffel- oder Rostofen und einem daran sich anschließenden verticalen Thurm besteht. Diesen Thurm passiren die Graupen von oben nach unten, indem sie durch ihr eigenes Gewicht über zickzackförmig angeordnete, schräg liegende Platten herabgleiten, während die an schwefliger Säure noch armen Gase aus dem Muffelofen den Thurm von unten nach oben ebenfalls in einer Zickzackbahn durchdringen, die Oxydation der Feinkiese bewirken und oben den Thurm hochgrädig verlassen.

Rösten  
schwefelhalti-  
ger Erze.



Neue Ver-  
arbeitung  
schwefelhalti-  
ger Erze.

E. Kopp (1) schildert ein neues Verfahren zur *Verarbeitung schwefel-antimon-arsenikhaltiger Kupfer-, Blei-, Nickel- und Silbererze auf nassem Wege*. Das Mittel zum Aufschließen dieser Erze ist Eisenchlorid (und Eisenoxysulfat). Beim Kochen der Erze mit einer Lösung von Eisenchlorid werden dieselben unter Abscheidung von Schwefel gelöst. Bei gewöhnlicher Temperatur aber wirkt Eisenchlorid oder ein Gemisch von Eisenoxysulfat und Kochsalz bei wochenlanger Berührung mit den Erzen oxydirend ohne Fällung von Schwefel. Kopp röstet Schwefelkies, um einen Theil des Schwefels zu schwefliger Säure zu verbrennen, Er absorbiert dieses Gas durch Wasser. Den Röstrückstand läßt Er angefeuchtet an der Luft liegen, es bildet sich Eisenvitriol, der bald in Eisenoxysulfat übergeht. Die Flüssigkeit, die man beim Auslaugen dieser oxydirten Massen erhält wird benutzt, um die mit Kochsalz versetzten Erze aufzuschließen. Das Eisenchlorür, welches dabei entsteht, geht an der Luft leicht wieder in Oxydverbindungen über. Fangen basische Salze an sich zu bilden, hilft man dem Uebelstande durch Zusatz von kleinen Mengen Schwefelsäure oder Salzsäure ab. Das *Silber* geht bei dieser Methode bald in Lösung, bald ist es metallisch im Rückstande enthalten und kann durch Quecksilber ausgezogen werden. Das *Kupfer* ist immer in der Lösung nachzuweisen und kann als Cementkupfer gefällt werden. Am einfachsten fällt man die durch Auslaugen erhaltenen sauren Lösungen mit Schwefelnatrium oder Schwefelcalcium aus, es gelingt, die übrigen Metalle so vom Eisen zu isoliren. Sollten kleine Mengen von Schwefeleisen mit niederfallen, so entzieht man dieselben den übrigen Schwefelmetallen durch die in oben beschriebener Weise dargestellte wässerige schweflige Säure.

(1) Monit. scientif. [3] 1, 394; Dingl. pol. J. 189, 400; Pol. Centr. 1870, 1426.

Die Flüssigkeiten, aus denen die Metalle gefällt sind, kann man wieder zum Befeuchten von Erzhaufen verwenden, schliesslich kann man Natriumsulfat aus ihnen in Krystallen erhalten. Kopp giebt einige seiner Resultate in Zahlen, aus denen hervorgeht, dass namentlich in wärmeren Gegenden (speciell Italien) Seine Methode mit Vorthail anzuwenden ist und macht darauf aufmerksam, dass dieselbe wohl geeignet ist, die verbrannten Kiese der Schwefelsäurefabriken auf ihren kleinen Kupfergehalt zu verarbeiten.

Kast und Bräuning (1) schildern den *jetzigen Betrieb der Freiburger Hütten*, in denen man in neuerer Zeit mehrfache Veränderungen eingeführt hat, um die das Verschmelzen der Erze störenden Beimengungen in nutzbarer Form zu gewinnen. Es mag genügen, hier darauf hinzuweisen, dass die Abhandlung sich bezieht auf: die Zusammensetzung der Erze, das Rösten der Erze in Kilns und im Schüttofen, das Rösten der bleiischen Erze im Fortschaufelungsofen, Röstung der blendigen Erze, Fabrikation von Realgar, Darstellung des Fliegensteins, Fabrikation des weissen und gelben Arsenglases, Erzschnmelzen, Schlackenschnmelzen und Steinarbeit, Wismuthgewinnung, Goldscheideung, Benutzung des Apparats von Gay-Lussac in der Schwefelsäurefabrikation.

Freiburger  
Hütten-  
betrieb.

Charl. P. Williams (2) bespricht die Verluste, welche bei verschiedenen hüttenmännischen Operationen durch Verflüchtigung herbeigeführt werden. Er richtet Seine Aufmerksamkeit namentlich auf die Dämpfe, welche aus den Oefen bei der Bleigewinnung entweichen. Solche Bleirauche aus Hütten, in denen zinkhaltige Bleierze verarbeitet werden, analysirte der Verfasser und fand:

Bleirauch.

(1) Aus Preuss. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 18, 188; Berg- u. Hütt.-Zeitg. 30, 244; Chem. Centr. 1871, 632. —  
(2) Chem. News 23, 236.

## Bleirauch.

|                         | I      | II     | III     |
|-------------------------|--------|--------|---------|
| $\text{ZnO}$            | 72.088 | 73.426 | 9.23    |
| $\text{PbO}$            | 0.274  | —      | 13.21   |
| $\text{Sb}_2\text{O}_3$ | Spur   | —      | —       |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | Spur   | —      | Spur    |
| $\text{PbSO}_4$         | 23.968 | 25.084 | 74.05   |
| $\text{ZnSO}_4$         | 0.810  | 0.574  | Spur    |
| $\text{ZnCl}_2$         | 0.839  | —      | —       |
| $\text{FeCl}_3$         | 0.071  | —      | —       |
| $\text{SbCl}_3$         | Spur   | —      | —       |
| $\text{GaCl}_3$         | 0.256  | —      | —       |
| $\text{GaSO}_4$         | —      | 0.187  | —       |
| $\text{GaGO}_3$         | —      | 0.729  | 3.27    |
| $\text{SO}_2$           | —      | —      | 0.84    |
| Blei in Summa           | 16.624 | 17.132 | 62.840  |
| Silber                  | 0.0087 | 0.014  | 0.0019. |

I ist sogenanntes „Bartlett-Bleiweiß“. II ist Zinkweiß von dem Erze aus „Sinking Valley“ in Pensylvanien. III ist aus Wisconsinerz, das in den Werken zu Birmingham in Pensylvanien auf Zinkweiß verarbeitet wird.

Williams schlägt vor, solche Dämpfe zu verdichten in Kammern, durch welche Wasser in Regenform fällt. Er hält diese Methode für sicherer sowohl zur Vermeidung von Verlusten als auch zum Schutze der Nachbarschaft vor den schädlichen Dämpfen, als die jetzt übliche Verdichtung des Rauches durch Tücher, durch welche die Gase dringen müssen.

## Weichblei.

W. Hampe (1) macht Mittheilungen über die *Analyse* und die *Zusammensetzung von Weichbleien*. Die Beschreibung der analytischen Methode, die in einigen Punkten von Fresenius' Vorschrift (2) abweicht, erlaubt keinen Auszug, in Bezug auf dieselbe sei auf das Original verwiesen. Hier mögen nur die Zahlen einen Platz finden, in denen Hampe die Zusammensetzung verschiedener Weichbleie angiebt :

(1) Aus Preuss. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1870, 195; Chem. Centr. 1871, 281. — (2) Jahresber. f. 1869, 906, 996; f. 1870, 1081.

| Num-<br>mer | Hütte                                                                        | Jahr | Cu<br>Proc. | Sb<br>Proc. | Fe<br>Proc. | Zn<br>Proc. | Ag<br>Proc. | Bi<br>Proc.    | Ni<br>Proc. | Cd<br>Proc. |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------|------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|----------------|-------------|-------------|
| 1.          | Villach                                                                      | 1869 | 0.0021      | 0.0052      | 0.00250     | 0.0032      | Spur        | nicht bestimmt |             |             |
| 2.          | Wits (vor<br>Überung)                                                        | "    | 0.0018      | 0.0022      | 0.0016      | 0.0080      | 0.0015      | "              | "           | "           |
| 3.          | bei 2)                                                                       | "    | 0.0014      | 0.0037      | 0.0016      | 0.0016      | 0.0008      | "              | "           | "           |
| 4.          | in Schle-                                                                    | "    |             |             |             |             |             |                |             |             |
| 5.          | ktes Arm-                                                                    | "    | 0.0019      | 0.0018      | 0.0018      | 0.0014      | 0.0025      | "              | "           | "           |
| 6.          | Witwe Blackett u. Comp.                                                      | "    | 0.006       | 0.002       | 0.004       | 0.003       | 0.0009      | "              | "           | "           |
| 7.          | Joster Blackett u. Wilson                                                    | "    | 0.0034      | 0.0046      | 0.0012      | 0.007       | 0.0085      | "              | "           | "           |
| 8.          | Enthoven und Sons                                                            | "    | 0.0526      | 0.0074      | 0.0015      | 0.0018      | 0.004       | "              | "           | "           |
| 9.          | Common-Lead-Comp.                                                            | "    | 0.0024      | 0.0021      | 0.0016      | 0.001       | 0.00075     | "              | "           | "           |
| 10.         | Pontifex und Wood                                                            | "    | 0.02860     | 0.0058      | 0.0021      | 0.0018      | 0.001       | "              | "           | "           |
| 11.         | Mechernich                                                                   | "    | 0.0758      | 0.0032      | 0.0022      | 0.0032      | 0.002       | "              | "           | "           |
| 12.         | Pirath und Jung                                                              | "    | 0.0028      | 0.0031      | 0.0017      | 0.0026      | 0.0005      | Spur           |             |             |
| 13.         | Stollberg, Eschweiler (doppelt-<br>raffiniert)                               | "    | 0.0034      | 0.0081      | 0.0018      | 0.0009      | 0.0028      | —              | —           | —           |
| 14.         | Herbst u. Comp. in der Eifel                                                 | "    | 0.0385      | 0.0050      | 0.0024      | 0.0018      | 0.0025      | Spur           | —           | —           |
| 15.         | Herbst u. Comp. in der Eifel                                                 | "    | 0.007       | 0.008       | 0.005       | 0.008       | 0.0006      | —              | —           | —           |
| 16.         | Pirath und Jung                                                              | 1869 | 0.0051      | 0.0045      | 0.002       | —           | —           | Spur           | —           | —           |
| 17.         | Stolberg, Eschweiler Gesellschaft                                            | "    | 0.00268     | 0.0024      | 0.00121     | —           | 0.00275     | 0.001          | —           | 0.00083     |
| 18.         | Mechernich                                                                   | 1867 | 0.0501      | 0.0021      | 0.0008      | —           | 0.0044      | —              | —           | —           |
| 19.         | Real Compania Asturiana de mi-<br>nas Rentaria rafinado R. C. A.<br>superior | 1869 | 0.00248     | 0.00188     | 0.0009      | —           | —           | 0.00075        | —           | —           |
| 20.         | Fadé u. Comp. in Braubach                                                    | 1869 | 0.00057     | 0.00133     | 0.00124     | 0.00008     | 0.0004      | 0.01041        | Spur        | —           |
| 21.         | Stolberg, Eschweiler Gesellschaft                                            | 1870 | 0.00353     | 0.00190     | 0.02639     | 0.00129     | Spur        | 2.00385        | —           | —           |
| 22.         | Raffiniertes Harblei v. Lautenthal                                           | 1870 | 0.001872    | 0.002485    | 0.00064     | —           | 0.001005    | 0.003656       | 0.000922    | —           |
| 23.         | Raffiniertes Harblei von Altenau                                             | 1870 | 0.001413    | 0.003698    | 0.002289    | 0.000834    | 0.00046     | 0.005487       | 0.00068     | —           |
| 24.         |                                                                              | 1870 | 0.002022    | 0.003335    | 0.001229    | 0.000776    | 0.000721    | 0.008650       | 0.000707    | —           |

Weich  
Met.

Kupfer.

Nach einer Mittheilung von E. Kopp (1) beträgt die jährliche Einfuhr von Pyriten nach England 400000 Tonnen. Von diesen sind 265000 Tonnen, die aus Norwegen, Portugal und Spanien stammen, *kupferhaltig*. Die verbrannten Pyritrückstände enthalten 3 bis 5 Proc. Kupfer, 4 Proc. Schwefel, 4 Proc. Kieselsäure und Spuren von Silber und Blei. Man mischt diese fein gepulverten Pyrite mit Kochsalz und erhitzt in einem Flammenrösten bei Luftzutritt. Der Schwefel soll hier in Schwefelsäure verwandelt werden, welche das Kochsalz zersetzt und so die Salzsäure zur Verbindung mit Kupfer und Silber befähigt. Etwas von dem Chlorkupfer kann sich verflüchtigen. Um dasselbe zu gewinnen leitet man die Dämpfe durch einen Koksthurm, durch welchen Wasser niederfällt. Das geröstete Gemisch wird darauf mit Wasser ausgezogen und aus der Lösung das Kupfer durch metallisches Eisen gefällt. Es wird dazu das Eisen in der schwammigen Form benutzt, wie man es erhält, wenn die gewaschenen Pyritrückstände in einem Muffelofen mit Kohle geglüht werden. — Das mit Wasser erschöpfte *Eisenoxyd* wird in der Eisenindustrie benutzt zum Speisen von Hochöfen, zum Schlagen von Herden von Puddelöfen u. s. w. Das Cementkupfer wird in gewöhnlicher Weise gereinigt. Von den 16000 Tonnen Kupfer, die England jetzt jährlich producirt, sollen 7600 Tonnen in der angedeuteten Weise gewonnen werden.

Tessié du Motay schlägt vor, bei der Reinigung von *Schwarzkupfer* die mit Sauerstoff angefachte Leuchtgasflamme zu benutzen. Er ist der Ansicht, daß der bei der Verbrennung dieses Gasgemisches erzeugte Wasserdampf alle Verunreinigungen des Kupfers oxydire, bis auf das Blei. Man entfernt dieses letztere durch einen Luftstrom, den man auf das gereinigte Kupfer treten läßt, durch welchen das Blei leichter oxydirt würde, als das

(1) Monit. scientif. [3] II, 401.

Kupfer. E. Kopp (1) macht darauf aufmerksam, daß diese Verwendung der mit Sauerstoff gespeisten Leuchtgasflamme sehr theuer sein würde; ganz abgesehen davon, daß in den obigen theoretischen Annahmen Verstöße gegen die bekannten Thatsachen gemacht sind. Kopp hält es für viel rationeller, überhitzten Wasserdampf oder gepresste Luft zur Reinigung des Schwarzkupfers zu benutzen.

Kupfer.

R. Wagner (2) liefert eine Schilderung der *Kupfergewinnung* in der Gegend von Newcastle am Tyne. Es werden die jetzt üblichen Methoden beschrieben, nach denen auf trockenem oder nassem Wege die kupferhaltigen Kiesbrände aus den Schwefelsäurefabriken verarbeitet werden. Schliesslich giebt der Verfasser eine statistische Uebersicht der englischen Kupfergewinnung.

Eine mit Wagner's Abhandlung nahezu übereinstimmende Beschreibung der *Kupfergewinnung am Tyne* giebt R. Calvert Clapham (3).

Max Schaffner (4) beschreibt eine *Methode der Darstellung von Thallium* im Grossen. Der Flugstaub, der sich bei dem Rösten und Verbrennen von Schwefelkies bildet, ist das Rohmaterial. Dasselbe ist roth gefärbt von Eisenoxyd, ist reich an arseniger Säure, Eisenoxydsulfat, enthält kleine Mengen von Zinkoxyd und Bleioxyd und Spuren von Antimon, von Silber und von Thalliumoxydsulfat. An den Wänden der Staubkammer wurden auch Krystalle von der von Reich zuerst beobachteten Verbindung  $As_2O_3, SO_3$  gefunden. Man kocht den Flugstaub mit verdünnter Schwefelsäure, fällt die Lösung mit Salzsäure und wäscht das Chlorid mit kaltem Wasser. Durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure führt man das Chlorid wieder in Sulfat über und fällt abermals mit Salz-

Thallium.

(1) Monit. scientif. [3] 1, 403. — (2) J. pr. Chem. [2] 4, 459; Chem. Centr. 1871, 249. — (3) Chem. News 23, 26; Dingl. pol. J. 199, 302. — (4) Wien. Acad. (2. Abth.) 63, 176; Chem. Centr. 1871, 594.

säure. Man wiederholt diese Operationen bis das Sulfat rein ist. Spuren von Arsen kann man auch aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff fällen. Das Sulfat wird schließlich durch Zink zersetzt, der erhaltene Metallschwamm mit Wasser gewaschen, in einem eisernen oder Porcellantiegel im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrome geschmolzen und in Papierformen gegossen. Man bewahrt das Thallium auf unter ausgekochtem Wasser.

E. Kopp (1) gewinnt das als Argentine in der Zeugdruckerei und Buntpapierfabrikation benutzte *Zinnpulver*, indem Er in cylindrische Gefäße von 12 l Inhalt 8 bis 10 l einer Chlorzinklösung (spec. Gew. 1.070 bis 1.109) bringt, in diese 40 bis 70 g Zinnchlorür einträgt und dann Zinkplatten in das Gemisch stellt. Das abgeschiedene Zinn wird gewaschen und nach dem Trocknen mit Albumin oder Casein auf der Faser befestigt. Den bedruckten Gegenständen verleiht man den Metallglanz durch heißes Pressen.

Joseph Wharton (2) giebt eine eingehende Schilderung Seiner Bemühungen um die Einführung der *Zinkindustrie* in Nordamerika.

G. Montefiori-Levy und C. Künzel (3) machen darauf aufmerksam, daß ein *Zusatz von Phosphor zu Bronze* die Oxydation der Metalle beim Schmelzen verhindert oder die Oxyde in eine phosphorsäurehaltige Schlacke überführt, so daß die zwischen die Moleküle der Legirung gelagerten Oxyde deren Festigkeit nicht mehr beeinträchtigen können. In der Phosphorbronze wird Kupfer mehr oxydirt beim Umschmelzen, als das Zinn. Das Zinn ist in der Phosphorbronze theilweise an Phosphor gebunden zu einer Verbindung, welche 1 Aeq. Phosphor auf 9 Aeq. Zinn enthält. Die Farbe der Zinnbronze ist wärmer, dem kupferhaltigen Golde ähnlicher, als die der gewöhnlichen Bronze;

(1) Monit. scientif. [8] 2, 402; "Chem. News" 24, 45. — (2) SILL. Am. J. [8] 2, 168. — (3) Dingl. pol. J. 260, 879 aus Wochenschrift des niederösterreichischen Gewerbevereins 1871, Nr. 19.

das Korn der Bronze ist auf Phosphorzusatz dem Stahl ähnlich, die Elasticität der Phosphorbronze ist um 80 Proc., die absolute Festigkeit um 170 Proc. grösser, als die der gewöhnlichen Bronze. Die Phosphorbronze ist sehr hart. Sie ist sehr dünnflüssig, füllt die Formen gut aus. Praktische Versuche haben gezeigt, daß die Phosphorbronze zur Herstellung von Geschützrohren sich besonders eignet wegen der außerordentlichen Homogenität der Güsse, die es erlauben, ohne todten Kopf zu gießen. Zu Gewehrverschlüssen, Axenlagern u. s. w. ist auch die Phosphorbronze mit gutem Erfolg verwendet worden. Dumas (1) machte über diese Legirung der französischen Academie Mittheilung. Die Redaction (2) von Dingl. pol. J. weist in einer Nachschrift darauf hin, daß der Zusatz von Phosphor zu Bronze keine neue Erfindung sei, sondern daß schon 1848 Parkes und später Percy, Will, Abel u. A. sich für die Phosphorbronze lebhaft interessirten.

Bronze.

Thomas Ainsworth (3) spricht über das geologische Vorkommen und die Bildung von *Hämatit*, indem Er die Thatsachen zusammenstellt, die sich bei langjährigem Betriebe von Eisenwerken in den Districten von Ulverstone und Whitehaven ergeben haben.

Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl.

H. Bessemer (4) gab in einem Vortrage, den Er im Londoner „Iron and Steel Institute“ hielt, eine Schilderung von den *Fortschritten der Eisenindustrie* in neuester Zeit. Die Mittheilungen beziehen sich namentlich auf den mechanischen Theil des Puddelprocesses und auf Gießen unter Druck.

C. Schinz (5) lieferte in sehr eingehenden Abhand-

(1) Compt. rend. 72, 530; Dingl. pol. J. 202, 48; Instit. 1871, 74. — (2) Dingl. pol. J. 202, 381. — (3) Chem. News 2-4, 104. — (4) Aus Deutsche Industriezeitung 1871, 202; Chem. Centr. 1871, 397. — (5) Dingl. pol. J. 199, 117, 188, 273; 201, 214, 307, 399, 515; 202, 29, 135, 249.



Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl.

lungen Mittheilungen über *die chemischen Vorgänge bei der Roheisendarstellung und Studien über den Hochofen zur Darstellung von Roheisen*. Einen Auszug gestatten die Abhandlungen nicht.

Jul. Jacobi (1) veröffentlicht Sein schon früher von Zeman (2) erwähntes Verfahren, um *Phosphorsäure aus den Eisenerzen* fortzuschaffen. Er behandelt solche Erze mit schwefliger Säure in gasförmigem oder gelöstem Zustande. Die nachher durch Auslaugen erhaltenen Phosphorsäurelösungen werden mit Kalk neutralisirt und so ein Calciumphosphat erzeugt, das für die Landwirthschaft von Werth ist.

P. Tunner (3) berichtet über Henderson's in Nord-america vielfach benutztes Verfahren, um *Phosphor aus dem Roheisen zu entfernen*. In die Gießschale, in welche das Roheisen aus dem Hochofen abgestochen wird, bringt Henderson eine  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{3}{8}$  Zoll hohe Schicht von einem Gemisch von 1 Gewth. Flußspath und 2 Th. Eisenerz (Rotheisenstein oder gerösteter Spatheisenstein), welches so fein gepulvert wurde, daß es ein Sieb von 400 Maschen pro Quadratzoll passirte. Das Roheisen wird in solcher Menge abgestochen aus dem Heerde des Ofens, daß es eine etwa 1 Zoll dicke Lage auf der Schale bildet. Durch die hohe Temperatur des Eisens soll Fluor und Sauerstoff aus dem Gemische entwickelt und dadurch Silicium und Phosphor verflüchtigt werden. Es gelang Henderson in dieser Weise, aus einem Roheisen, welches 2·3096 Proc. Silicium und 0·4196 Proc. Phosphor enthielt, ein raffinirtes Eisen zu erzeugen, in welchem gar kein Silicium und 0·1029 Proc. Phosphor enthalten war. Das daraus dargestellte Stabeisen enthielt nur 0·0087 Proc. Phosphor.

(1) Dingl. pol. J. **301**, 245. — (2) Jahresber. f. 1870, 1086. —

(3) Aus der österreichischen Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1871, Nr. 15; Dingl. pol. J. **300**, 210.

Die „Nature“ bringt analytische und praktische Angaben über Henderson's Methode (1).

Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl.

E. Richters (2) berichtet über einige Versuche, die Röstrückstände der Schwefelkiese zu verhütten. Diese Rückstände enthalten gewöhnlich 3 bis 6 Proc. Schwefel, zum Theil in der Form von Eisenmonosulfuret oder wenn der Kies Blende enthielt, in der Form von unverändertem Schwefelzink oder basischem Zinksulfat. Auch Arsen und Kupfer werden oft in den Rückständen gefunden. Der Kupfergehalt muß vor der Verhüttung der Abbrände aus denselben ausgelaugt werden. Richters hat nun eine Reihe von Versuchen durchgeführt, um die Verarbeitung dieser Rückstände auf Eisen zu ermöglichen. Zu diesen Versuchen diente ein Hochofen, in dem täglich 450 Centner Roheisen erblasen wurden bei einer Windpressung von 4 Pfd. pro Quadratzoll, einer Temperatur des Windes von 360 bis 400° C., einem Koksverbrauch von 150 bis 160 Pfd. auf 100 Pfd. Roheisen, mit welchem gleichzeitig 100 bis 110 Pfd. Schlacken fielen. Ausser durch die Kiesabbrände kam auch durch die Asche der Koks, welche 10 bis 12 Proc. Schwefelsäure enthielt, eine bedeutende Menge von Schwefel in die Beschickung. Das mit den Kiesrückständen gattirte Erz war derber Magneteisenstein, wenig Blackband, gerösteter Thoneisenstein, Rasen- und Rotheisenerz. Sehr erschwert war der Betrieb des Ofens durch vollständigen Mangel an manganhaltigen Erzen, die bekanntlich den Schwefel in die Schlacke überführen. — Die Ueberführung des Schwefels aus der Beschickung in die Schlacke ist wesentlich bedingt durch die Art seines Vorkommens. Ein Schwefelgehalt des Erzes geht viel leichter in das Eisen ein als Schwefel, der in dem Brennmaterial oder den Zuschlägen enthalten ist. Eine hohe Temperatur der Schmelz-

(1) Berg- u. Hütt.-Zeitg. 1871, Nr. 30; Dingl. pol. J. 221, 240.  
— (2) Dingl. pol. J. 222, 292; Chem. Centr. 1871, 235.

Eisen, Roh-  
eisen, Stab-  
eisen, Stahl.

zone und basische Beschickung sind die Hauptmittel, um ein möglichst schwefelfreies Eisen aus schwefelreicher Beschickung zu erblasen. Bei den Versuchen wurde dahin gearbeitet, ein Eisen von höchstens 0·04 Proc. Schwefelgehalt zu bekommen, ein Eisen also, das auch in Bessemerwerken verarbeitet werden kann. — Es wurden die Versuche so geführt, daß man allmählig die Menge der Kiesabbrände in der Gattirung und damit gleichzeitig den Kalkzuschlag steigerte, bis auf der einen Seite die Schwermelzbarkeit der Schlacke eine Vermehrung des Kalkzuschlages verbot und andererseits der Schwefelgehalt des Eisens über das angegebene zulässige Maximum stieg. — Eine Beschickung, welche abgesehen von dem Kokszusatze 38·0 Proc. gerösteten Magnetenstein, 25·5 Proc. Kiesabbrände (mit 1·53 Proc. Schwefel), 1·5 Proc. rohem Blackband und 35·0 Proc. Kalkstein enthielt und in der mit Einrechnung der Koksasche auf 100 Th. Eisen 4·6 Th. Schwefel enthalten waren, lieferte ein graues graphitisches Roheisen mit 0·022 Proc. Schwefel. Sobald indess die Temperatur der Schmelzzone sank und der Gang des Ofens ein weniger garer wurde, fiel bei gleicher Basicität der Schlacke ein halbirtes Roheisen mit viel größerem Schwefelgehalte. — Die Schwierigkeit, den Schwefel der Beschickung in die Schlacke zu führen, wächst nicht proportional mit der Menge des Schwefels. Ein Mehrgehalt der Beschickung an Schwefel um 0·5 bis 1 Proc. läßt sich durch Steigerung der Basicität der Beschickung bis auf 0·1 bis 0·2 Proc. beseitigen. Soll der Schwefel noch mehr aus dem Eisen entfernt werden, so müssen verschiedene günstige Verhältnisse zusammenwirken, namentlich ist dann die Temperatur von großem Einfluß. Aus derselben Beschickung wurden bei verschiedener Temperatur Roheisensorten erblasen, die 0·049, 0·088, 0·096, 0·224 Proc. Schwefel enthielten. Bei der oben angeführten Beschickung war im Kalkzuschlage gleich das Maximum angewandt, dadurch die Schlacke schwer schmelzbar geworden. Es

fragte sich, ob nicht unter Anwendung derselben Kalkmenge eine saurere leichtflüssigere Schlacke benutzt werden könnte. <sup>Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl.</sup> Verf. setzte der Beschickung Thonkapseln aus einer Porcellanfabrik zu. Dadurch wurde aber je nach dem Zusatze von gebranntem Thon der Schwefelgehalt auf 0·037, ja auf 0·110 und 0·146 Proc. erhöht. — Bemerkenswerth war der hohe Siliciumgehalt der bei diesen Versuchen erblasenen Roheisensorten, der indessen nicht auffallen kann, wenn man bedenkt, daß gerade die Verhältnisse, welche Schwefel aus dem Eisen fortschaffen, dahin wirken, Silicium in das Roheisen aus der Beschickung einzuführen. Der geringste Schwefelgehalt, der bei den Versuchen im Eisen gefunden wurde, betrug 0·013 Proc.; dieses Eisen enthielt 3·485 Proc. Silicium.

Im Anschluß an Seine Untersuchungen über die Zusammensetzung der Generatorgase (1) spricht Kosmann über die Verwendbarkeit dieser Gase beim *Puddelprocess* (2). Er beobachtete, daß in Regeneratoröfen das Puddeln langsamer verlaufe und daß das in denselben erhaltene Schmiedeeisen nicht die Güte besitze, als bei Benutzung der gewöhnlichen Puddelöfen. Um den Grund davon festzustellen analysirte Er Schlacken aus dem gewöhnlichen Puddelofen (I) und aus dem Regeneratorofen (II), die in der Periode des Steigens, kurz bevor das Eisen anfang zusammenzugehen, aus den Oefen entnommen waren :

(1) Jahresber. f. 1870, 1222. — (2) Chem. Centr. 1871, 118.

| I                                         |                                                                                                                 | II                                                                                                              |  |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| gewöhnlicher Ofen                         |                                                                                                                 | Regeneratorofen                                                                                                 |  |
| $\text{FeS}$                              | $\left. \begin{array}{l} 0.42 \\ 0.24 \end{array} \right\} 0.66 \text{ FeS}$                                    | $\left. \begin{array}{l} 0.49 \\ 0.29 \end{array} \right\} 0.78 \text{ FeS}$                                    |  |
| $\text{Fe}_3\text{P}$                     | $\left. \begin{array}{l} 6.64 \\ 1.84 \end{array} \right\} 8.84 \text{ Fe}_3\text{P}$                           | $\left. \begin{array}{l} 5.87 \\ 1.62 \end{array} \right\} 7.49 \text{ Fe}_3\text{P}$                           |  |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$                   | $\left. \begin{array}{l} 5.88 \\ 18.07 \end{array} \right\} 18.95 \text{ Fe}_2\text{O}_3$                       | —                                                                                                               |  |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$                   | $\left. \begin{array}{l} 14.62 \\ 1.00 \end{array} \right\} 25.78 (\text{Fe}_2\text{Mn}_2)\text{P}_2\text{O}_7$ | $\left. \begin{array}{l} 15.21 \\ 0.92 \end{array} \right\} 26.74 (\text{Fe}_2\text{Mn}_2)\text{P}_2\text{O}_7$ |  |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$                   | $\left. \begin{array}{l} 10.21 \\ 11.98 \end{array} \right\}$                                                   | $\left. \begin{array}{l} 10.61 \\ 15.38 \end{array} \right\}$                                                   |  |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$                   | $\left. \begin{array}{l} 1.11 \\ 27.46 \end{array} \right\} 44.71 \text{ Silicat}$                              | $\left. \begin{array}{l} 1.18 \\ 32.32 \end{array} \right\} 58.01 \text{ Silicat}$                              |  |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$                   | $\left. \begin{array}{l} 1.79 \\ 0.24 \end{array} \right\}$                                                     | $\left. \begin{array}{l} 2.51 \\ 0.92 \end{array} \right\}$                                                     |  |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{K}_2\text{O}$ | $\left. \begin{array}{l} 2.13 \end{array} \right\}$                                                             | $\left. \begin{array}{l} 0.72 \end{array} \right\}$                                                             |  |
| 98.58                                     |                                                                                                                 | 99.85.                                                                                                          |  |

Vesentliche Unterschiede in der Zusammensetzung der Schlacken liegen besonders in den Silicaten. Im gewöhnlichen Puddelofen fällt eine Schlacke von der Formel  $\text{Fe}_{17}\text{Si}_5\text{O}_{33}$  (spec. Gew. 4.16), im Regeneratorofen entsteht als Silicat  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (spec. Gew. 4.35). Außerdem ist noch bemerkenswerth, daß die Schlacke aus dem gewöhnlichen Ofen 18.95 Proc.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  enthält, während in der aus dem Regeneratorofen nur 11.81 Proc.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vorkommt. Es folgt aus diesen Analysen, daß die erste Periode, bei der Silicium, Phosphor, Mangan, Schwefel oxydirt werden, die, wenn der Eisenabbrand nicht zu bedeutend werden zu lassen, unter reducirender Flamme verläuft, im Regeneratorofen eben so gut vorgenommen werden kann als im gewöhnlichen Puddelofen; daß aber nachher bei der Oxydation des Kohlenstoffs die reducirende Wirkung der Gasfeuerung unterschieden die Oxydation der Schlacke stört. Es wird weniger Eisenoxyduloxyd gebildet, die saure Schlacke bleibt wenig wirksam und verlangt, um ganz in Fluß zu kommen, eine viel höhere Temperatur, als die im Puddelofen, alles Verhältnisse, die ein langsames Puddeln und eine nicht gehörige Entfernung der schädlichen Bestandtheile des Roheisens veranlassen. Verf. glaubt, daß man

durch Vergrößerung der Ofendimensionen die höhere Temperatur durch Vertheilung der Wärme auf größere Massen erniedrigen könnte und daß man bei Anwendung von engeren Gasausströmungsöffnungen ein erwünschteres Verhältniß zwischen Gas und Luft erhalten würde. — Kosmann macht noch darauf aufmerksam, daß die Benutzung von Regeneratorpuddelöfen nur da angezeigt wäre, wo billige Kraft zur Bewegung der Motoren zur Verfügung stände, die Nichtbenutzbarkeit der Abwärme der Puddelöfen zur Heizung der Dampfkessel sei ein großer Nachtheil der Regeneratoröfen.

Eisen, Roh-  
eisen, Stab-  
eisen, Stahl.

Ferd. Kohn (1) schildert die Fortschritte, welche die Benutzung des *Eisenmangans* in den Stahlfabriken gemacht hat. Er giebt an, daß eines der größten französischen Bessemerwerke (Gesellschaft von Terre Noire, la Vorilte und Besièges) nach Henderson's Verfahren Eisenlegirungen mit 23 bis 25 Proc. Mangan darstellte und bei der Stahlbereitung verwendete. Man verarbeite dort das Roheisen direct aus dem Hochofen und umgehe das Umschmelzen und Sortiren durch Anwendung von reichlichen Mengen der Manganlegirungen. Das dort erzeugte Product ist weich und dient namentlich zur Herstellung von Kesselblech, Panzerplatten für Schiffe u. s. w. W. Fairbairn untersuchte den Stahl von Terre Noire auf seine Festigkeit. In Bezug auf die Zahlen sei auf das Original verwiesen. Es ergibt sich aus denselben, daß die Zähigkeit des geprüften Stahls nicht so groß ist, als die von den besten Stahlsorten, daß dieser Mangel aber durch eine viel größere Streckbarkeit und Geschmeidigkeit ausgeglichen wird. Der geprüfte Stahl eignet sich vorzüglich zur Herstellung von Draht.

(1) Aus Engineering, März 1871, S. 286; Dingl. pol. J. 200, 280; vgl. Jahresber. f. 1870, 1108.

Rob-  
Stab-  
Itahl.

G. Thomson (1) schmilzt zur Herstellung von *Eisen-manganlegirungen* 100 Th. Manganerz mit 30 Th. Steinkohle, 30 Th. Kochsalz und 10 Th. Kalk zusammen. Das reducirte schwammige Mangan ist so durch die Kochsalzdecke vor der Luft geschützt. Diesen Manganschwamm schmilzt man nachher mit Eisen zusammen oder man setzt dem obigen Gemische von vorn herein Eisenoxyd in der Form von Hammerschlag zu.

C. E. Dutton (2) lieferte eine Abhandlung über die *Chemie des Bessemerprocesses*, in der wesentlich Neues nicht enthalten ist.

G. J. Snelus (3) untersuchte die *Gase, welche in den verschiedenen Perioden des Bessemerprocesses aus der Birne entweichen*. Er senkte ein feuerfestes Rohr in den Converter so tief ein, daß Er nicht der Gefahr unterworfen war, äußere Luft aufzufangen, liefs das ausströmende Gas durch ein Eisenrohr in Glasröhren treten, in denen die zur Untersuchung bestimmten Gasmengen eingeschmolzen wurden. Die Resultate der Analysen lassen sich in folgender Tabelle zusammenfassen :

|                         | 1      | 2      | 3      | 4       | 5       | 6                                  |
|-------------------------|--------|--------|--------|---------|---------|------------------------------------|
|                         | 2 Min. | 4 Min. | 6 Min. | 10 Min. | 12 Min. | 14 Min. nach Beginn<br>des Blasens |
| Kohlensäure             | 10.71  | 8.57   | 8.20   | 3.58    | 2.80    | 1.84                               |
| Sauerstoff              | 0.92   | —      | —      | —       | —       | —                                  |
| Kohlenoxyd              | —      | 8.95   | 4.52   | 19.59   | 29.80   | 81.11                              |
| Wasserstoff             | 88.87  | 0.88   | 2.00   | 2.00    | 2.16    | 2.00 (nicht bestimmt)              |
| Stickstoff              |        | 86.58  | 85.26  | 74.88   | 66.24   | 65.55                              |
| Kohlenwasser-<br>stoffe | —      | —      | —      | —       | —       | —                                  |

Beschreibung der gleichzeitig beobachteten Spectra :

(1) *Ans Mechanic's Magazine*, Februar 1871, 78; *Dingl. pol. J.* 1871, 394. — (2) *Chem. News* 23, 51. — (3) *Chem. News* 24, 159; *Am. Chemist* [2] 3, 175; *Dingl. pol. J.* 202, 145.

| 1                                | 2                 | 3                                          | 4                                              | 5                | 6 | Eisen, Roh-<br>eisen, Stab-<br>eisen, Stahl. |
|----------------------------------|-------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------|---|----------------------------------------------|
| Continuir-<br>liches<br>Spectrum | Natrium-<br>linie | Natrium-,<br>Kalium-,<br>Lithium-<br>Linie | Volles<br>Spectrum<br>mit<br>Kohlen-<br>linien | Volles Spectrum. |   |                                              |

Aus diesen Analysen folgt, daß im Anfang des Blasens nur Kohlensäure, später vorherrschend Kohlenoxyd, aber gar kein Kohlenwasserstoff gebildet wird. Snelus glaubt dieses Verhältniß abhängig von der Temperatur, die im Anfang des Blasens niedriger sei als später. Veränderung in der Temperatur bewirkt Veränderung in dem Spectrum, nach des Verfassers Ansicht ist das sogenannte Kohlenspectrum nichts als das Spectrum des Kohlenoxyds bei der höchsten Temperatur.

W. Mattieu Williams (1) kritisirt die Arbeit von Snelus; Er hebt besonders hervor, daß in der Bessemerbirne nur Verbrennungsproducte der Gase enthalten sein könnten, welche bei dem Proceß in der Birne gebildet würden. Er tadelt, daß Snelus den Wassergehalt der Gasgemische nicht gehörig berücksichtigt habe, welcher entschieden als Verbrennungsproduct von Kohlenwasserstoffen zu betrachten sei.

John Parry (2) ist der Ansicht, daß das Auftreten des Kohlenspectrums erst in den späteren Perioden des Blasens so zu erklären sei, daß zuerst der mechanisch dem Eisen beigemengte Kohlenstoff chemisch an das Eisen gebunden werden müßte, ehe er verbrenne. Zuerst würde das graue Roheisen zu weißem und erst dann beginne die Oxydation.

In einem Vortrage, welchen Roscoe (3) über die Anwendung der Spectralanalyse in den hüttenmännischen Processen hielt, gab Er folgende Zusammenstellung über

(1) Chem. News **34**, 174. — (2) Chem. News **34**, 208. —  
(3) Chem. News **33**, 174, 182; Dingl. pol. J. **300**, 488; Bull. soc. chim. [2] **15**, 301.



Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl.

die Beobachtung der Bessemerflamme mit bloßem Auge und mit Hülfe des Spectralapparates :

| Zeit in Minuten.                       | Freies Auge.                                  | Spectroskop.                                                                         |
|----------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Erstes Stadium :</b><br>0 bis 4.    | Keine Flamme sichtbar.                        | Schwaches continuirliches Spectrum von Funken glühenden Metalls herrührend.          |
| 4 bis 6.                               | Kleine gespitzte Flamme.                      | Helles Spectrum mit Blitzen der Natriumlinie.                                        |
| 6 bis 8.                               | Unstäte Flamme mit Explosionen.               | Spectrum hell, Natriumlinie bleibend, rothe Lithium- und beide Kaliumlinien.         |
| <b>Zweites Stadium :</b><br>8 bis 10.  | Helle dichte Flamme.                          | Zu den erwähnten Linien kommen helle Kohlenstofflinien in Roth, Grün und Blau.       |
| 10 bis 14.                             | Flamme nach unten hell, aber weniger dicht.   | Die grünen Kohlenstofflinien heller als zuvor.                                       |
| <b>Drittes Stadium :</b><br>14 bis 16. | Flamme weniger hell und kleiner.              | Die Kohlenstofflinien im Grün werden undeutlicher.                                   |
| 16 bis 18.                             | Flamme verschwindet, Gebläse wird abgestellt. | Die hellen Kohlenstofflinien im Grün verschwinden plötzlich, Spectrum continuirlich. |

Snelus ist es nach Roscoe gelungen, aus den Erscheinungen an der Flamme die Dauer des Processes, also den Zeitpunkt vorauszusagen, in welchem das Gebläse abgestellt werden muß.

J. M. Silliman (1) hat Seine früheren Mittheilungen (2) über die *Bessemerflamme* fortgesetzt. Er macht darauf aufmerksam, daß ganz ähnlich wie die Farben in bestimmter Reihenfolge auftreten und verschwinden, wenn man die Bessemerflamme mit gelben und blauen Gläsern betrachtet,

(1) Chem. News 23, 5. — (2) Jahresber. f. 1870, 1094.

auch bei der Benutzung des Spectroskops die Linien in derselben Reihenfolge erscheinen und verschwinden. Die Uebereinstimmung der Erscheinung im Anfange und am Ende des Processes ist ihm das charakteristische Merkmal für die Beendigung des Processes. Die Farben und Linien verschwinden viel schneller als sie kommen.

Eisen, Roh-  
eisen, Stab-  
eisen, Stahl.

J. Spear Parker (1) und W. Marshall Watts (2) haben denselben Gegenstand bearbeitet.

Albert Brunner (3) macht darauf aufmerksam, daß es sehr zweckmässig wäre, den *Martinofen* als Schmelzapparat für das Eisen anzuwenden, welches in der *Bessemerbirne* verarbeitet werden soll. Es ist bei dieser Anordnung möglich, unter Benutzung der Siemens'schen Regeneratorfeuerung die Beschickung möglichst heiss in die Birne einzutragen und beim Schmelzen des Roheisens im Martinofen Stabeisenabfälle mit einzuschmelzen. Sammeln sich solche Abfälle in dem Masse an, daß sie nicht mehr dem zum Bessemeren bestimmten Eisen zugesetzt werden können, so kann man in dem Schmelzofen den Martinprocess für sich durchführen.

Auch von anderer Seite (4) wird auf die *Schwächen* des *Martinprocesses* hingewiesen und die Verbindung des Martinofens mit den Bessemerwerken als sehr zweckmässig bezeichnet.

Der von J. E. Sherman angegebene (auch nach Atwood genannte) *Process der Stahlbereitung* (5) aus Roheisen besteht darin, daß dem Eisen Jod oder jodhaltige Körper (Jodkalium) zugesetzt werden. Schwefel und Phosphor, die im Roheisen enthalten sind, sollen mit dem Jod sich verbinden und sich verflüchtigen. In England sind

(1) Chem. News 22, 25; 24, 163. — (2) Chem. News 22, 49. — (3) Aus Oesterr. Zeitg. 19, 59; Chem. Centr. 1871, 253. — (4) Aus Kärnthner Zeitschr. 1871, Nr. 9; Dingl. pol. J. 202, 133. — (5) Am. Chemist [2] 1, 366; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 287; Dingl. pol. J. 200, 154, 503.

Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl.

auf großen Eisenwerken Versuche über dieses Verfahren angestellt, aus denen sich ergibt, daß die Methode nahezu werthlos ist.

Aristide Bérard (1) hat ein neues Verfahren der Stahlbereitung aus Roheisen erfunden. Er wendet als Heizmaterial Gas an. Um die Beschaffenheit des Gases ganz in Seiner Gewalt zu haben, benutzt Er einen Gasgenerator, der mit gepresstem Unterwind und überhitztem Wasserdampf betrieben wird. Um die in dem Gase enthaltenen Theermengen zu zersetzen, leitet Er das Gasgemisch noch durch eine glühende Koksschicht. In dieser Weise erhält Er ein Gas, welches sehr reich an Wasserstoff und Kohlenoxyd, arm an Stickstoff und frei von Kohlensäure ist; mit diesem Gase kann Er sehr hohe Temperaturen hervorbringen und kann in dem Stahlbereitungs-ofen je nach der Regulirung des Oberwindes oxydirende oder reducirende Heizung benutzen. Das Roheisen wird direct aus dem Hochofen oder aus einem Cupolofen in einen Heerd abgestochen, der 3000 bis 5000 kg zu fassen vermag. Unter abwechselnder Behandlung unter oxydirender und reducirender Flamme wird das Eisen von Silicium, Phosphor u. s. w. befreit unter sehr geringem Abbrand. In einem Nebenheerde, um den die erhitzten Gase wegströmen, wird Spiegeleisen geschmolzen, von dem man je nach der gewünschten Stahlsorte dem Eisen im Heerde zusetzen kann. Die Abwärme des Ofens wird benutzt zum Erhitzen der Gase und der zu ihrer Verbrennung bestimmten Luft.

Die Hütten von Neuberg-Mariazell in Oesterreich liefern für die Panzerschiffe der Donau nach einer Mittheilung von E. Kopp (2) *Panzerplatten*, welche 17 mm stark sind und aus Eisen und Stahlplatten so zusammen-

(1) Aus Engineering, April 1871, 231; Dingl. pol. J. 200, 470. —

(2) Monit. scientif. [3] 1, 403.

geschweisst werden, daß 10 mm Stahl auf 7 mm Eisen kommt. Das Eisen liegt oben auf dem Stahl. Vergleichende Versuche zeigten, daß diese Platten bedeutend größere Widerstandskraft besaßen als 21 mm starke Eisenplatten.

Eisen, Roh-  
eisen, Stab-  
eisen, Stahl.

Eisen, das durch Wiedererhitzen schadhafte geworden ist, nennt man in England *verbranntes Eisen*. Es ist brüchig, krystallinisch im Korn und besitzt nicht mehr das faserige Gefüge eines guten Schmiedeeisens. Wenn man Stahl bis zur Weißgluth erhitzt hat, so gewinnt er durch nachheriges Wiedererhitzen und langsames Abkühlen seine frühere Zähigkeit nicht mehr wieder. So verbrannter Stahl ist grobkörnig und zeigt auf den Bruchflächen runde muschelige Flecken, die die Arbeiter „Krötenaugen“ nennen (toads eyes).

W. Mattieu Williams (1) hatte Gelegenheit, eine große Anzahl solcher verbrannter Eisen- und Stahlsorten zu untersuchen und fand, daß das verbrannte Eisen durchdrungen war von Eisenoxyd, daß aber der verbrannte Stahl viel ärmer an Kohlenstoff sei, als gewöhnlicher Stahl. Beide Erscheinungen lassen sich erklären durch Oxydationsvorgänge, die sich im Inneren der Eisenmassen vollziehen. Williams ist der Ansicht, daß das Verbrennen von Eisen und Stahl hervorgebracht wird durch Absorption von Sauerstoff durch das Eisen, welcher im Eisen zu Bildung von Oxyd, im Stahl zu Entstehung von Kohlenoxyd Veranlassung giebt. Wird solcher noch Kohlenoxyd enthaltender Stahl rasch abgekühlt, so können einige Blasen dieses Gases zurückgehalten werden, sie bewirken das Hervortreten der „Krötenaugen“. — W. H. Johnson (2) ist der Ansicht, daß die Oxydation im Inneren der Eisenmassen nicht durch freien Sauerstoff, sondern durch Koh-

(1) Chem. Soc. J. [2] 9, 790; Chem. News 33, 185; Bull. soc. chim. [2] 18, 176; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 357; Dingl. pol. J. 200, 508. — (2) Chem. News 34, 250.

Lehn-  
 tab-  
 kohle-  
 lensäure bedingt sei. In den  
 erhitzt würde, sei nur Kohle  
 handen, die Menge dieser b  
 Temperatur. Herrsche Kohl  
 oxydirend, bei Ueberschufs  
 brennung nicht eintreten. D  
 oxyd im Inneren des Eisens  
 dehnung erklären, die Eisen  
 hitzen erleiden. — E. Riley  
 mechanische Behandlung des  
 ebenso berücksichtigt werden  
 sammensetzung. Brüchiges I  
 Bearbeitung faserig werden,  
 durch Schmelzen rothbrüchi  
 das die nachtheilige Wirkun  
 des Eisens bei weitem nicht  
 lich annehme. Namentlich  
 ist zuweilen vortheilhaft. S  
 Roheisen für sich verpuddelt  
 phosphorhaltigem Roheisen g  
 niges Product. — Auch Wo  
 in einem Stahle enthalten sei  
 zu verschlechtern. Bis zu di  
 in Mushet's „special steel  
 bedarf und sich besonders fü  
 werkzeugen eignet.

Nach Ch. Rump (2) is  
 Handels *nicht frei von Kup*  
 für das mit Koks ausgeschme  
 Schwefelkies enthalten und  
 ist. In einem Falle wurden  
 gefunden; zwei Sorten schwe

(1) Chem. News 34, 261. —  
 Vierteljahrschr. pr. Pharm. 30, 1.

eisen) und zwei Sorten Harzer Roheisen (Holzkohleneeduct) Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl. enthielten nur Spuren von Kupfer.

Ueber die *Einwirkung der Kälte auf Stahl und Eisen* sind von Brockbank (1), W. Fairbairn (2), J. P. Joule (3) und P. Spence (4) Versuche angestellt. Brockbank kommt zu dem Resultate, daß Gufseisen eine fortschreitende und bedeutende Abnahme der Tragkraft mit der Erniedrigung der Temperatur unter den Gefrierpunkt erleidet, und daß im gleichen Maße auch die Elasticität desselben abnimmt. So hielt z. B. eine Eisenstange, welche hartem Frost ausgesetzt war, nur einen Schlag des zwölfpfündigen Hammers aus, während sie bis zur Temperatur der Werkstätte erwärmt ohne das geringste Anzeichen von Bruch 14 Schläge desselben Hammers ertragen konnte. Die kalten Stäbe zeigten sich krystallinisch, ohne Anzeichen von Faser, die warmen dagegen sehnig und nur in den Bruchstellen etwas krystallinisch. Fairbairn und Joule widersprechen diesen Behauptungen, indem nach Ihnen starke Kälte keinen Einfluß auf die Tragkraft und Elasticität hat, und Spence kommt sogar zu dem Resultate, daß die Bruchfestigkeit des Eisens durch erniedrigte Temperatur erhöht werde. Die Redaction des Engineering (5) bemerkt zu diesen Abhandlungen: Faßt man die Resultate früherer Forscher, sowie die Erfahrungen beim Eisenbahnbetriebe in Canada, den Vereinigten Staaten, Rußland und anderen Ländern mit sehr strengem Winter zusammen, so kann wenig Zweifel bestehen, daß die Kälte eine Verminderung der Widerstandsfähigkeit gegen Stofs und Erschütterung bewirkt, insbesondere bei solchen Eisensorten, wie sie ge-

(1) Chem. News 22, 62. — (2) Chem. News 22, 89. — (3) Chem. News 22, 101 u. 145. — (4) Chem. News 22, 124. Alle vier Abhandlungen zusammengefaßt Engineering, Febr. 1871, 82; im Auss. Dingl. pol. J. 200, 866; Polyt. Centr. 1871, 476. — (5) Engineering, Febr. 1871, 82 durch Dingl. pol. J. 200, 866; Polyt. Centr. 1871, 476.

wöhnlich zur Schienenfabrikation benutzt werden, und vornehmlich bei Eisen, in welchem Phosphor in irgend einem beträchtlichen Grade anwesend ist. Stahl hingegen scheint weniger in dieser Hinsicht beeinflusst zu werden.

Mangan-  
legierungen.

A. R. v. Schrötter (1) bemerkt, daß der eigentliche Entdecker eines im Großen ausführbaren Verfahrens, das Mangan zu Legierungen zu verwenden, nicht J. F. Allen (2), sondern der im Jahre 1849 gestorbene Hofrath R. v. Gersdorff sei. Auch Er (Schrötter) habe schon früher eine Legierung von Mangan und Kupfer durch Glühen von Manganoxyduloxyd mit Kupferoxyd und Kohle und eine solche von Mangan, Kupfer und Zink dargestellt.

Lüsterfarben  
auf Metallen.

C. Puscher (3) erzeugt *Lüsterfarben auf Metallen*, indem Er letztere in Lösungen von unterschwefligsauren Metallsalzen erwärmt. Ein Gemisch von der Lösung von 3 Loth unterschwefligsaurem Natron in 1 Pfd. Wasser mit einer solchen von 1 Loth Bleizucker in 1 Schoppen Wasser ist geeignet, um mit Metallgegenständen auf 70 bis 80° R. erwärmt, Schwefelblei auf den Metallen in dichter Schicht abzulagern und dabei dieselben goldgelb, kupferroth, blau und blauweiß zu färben. Wenn man die Lösung auf 70 bis 80° R. erwärmt hat, muß sie bei dieser Temperatur erhalten werden; Puscher schlägt dazu das Einsetzen der Töpfe mit der Flüssigkeit in Haarpolster vor. Statt des Bleizuckers kann auch Kupfervitriol angewendet werden und erhält man dann auf Messing besonders schöne Farben.

Derselbe (4) versieht Metallgegenstände mit einem *dauernden glänzenden schwarzen Ueberzug*, indem Er in einen gußeisernen Topf eine dünne Schicht von Steinkohlen ausbreitet, durch einen Rost getrennt von den Steinkohlen die Metallgegenstände in denselben Topf bringt,

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 68, 458. — (2) Jahresber. f. 1870, 1108. — (3) Dingl. pol. J. 199, 406. — (4) Dingl. pol. J. 202, 92; Bull. soc. chim. [2] 16, 857.

denselben mit einem Deckel schließt und auf Koksfeuer  $\frac{1}{4}$  Stunde lang so stark erhitzt, daß der Boden des Topfes angehende Rothgluth zeigt. — Kleine Gegenstände kann man auch mit Steinkohlenstückchen gemischt in einer Kaffeetrommel erhitzen.

Towle (1) hat einen Apparat construirt, welcher zum *Versilbern u. s. w. der inneren Wandung von Metallröhren* dienen soll. Ohne Abbildung ist die Beschreibung nicht gut zu geben. Metallüber-  
züge.

Franz Stolba (2) giebt folgende Methode zum *Vernickeln* von Schmiedeeisen, Gufseisen, Stahl, Kupfer, Messing, Zink und Blei an. In einem passenden Gefäße, am besten einem Kupferkessel, vermischt man eine gesättigte Chlorzinklösung mit etwa dem doppelten Volum Wasser. Man erhitzt die Lösung zum Sieden und beseitigt etwa entstehende Trübung durch tropfenweisen Zusatz von Salzsäure. Die mit Nickel zu überziehenden Gegenstände werden sorgfältig gereinigt in die Zinklösung gebracht. Fügt man nun zu der siedenden Flüssigkeit etwas Zinkpulver, so überziehen sich die Gegenstände mit einer dünnen Zinkschicht, auf der das Nickel gut haftet. Zu der Lösung giebt man nun in fester oder gelöster Form Chlorür oder Sulfat und Kaliumdoppelsulfat von Nickel, bis die Flüssigkeit grün erscheint, setzt einige Zinkblechschnitzel zu und kocht anhaltend. Sorgt man dafür, daß die Flüssigkeit klar bleibt, so bekommt man eine fest haftende, auf polirten Gegenständen glänzende, auf matten Gegenständen matte Nickelschicht, vom Glanze des Stahls, aber etwas gelber Farbe. — Auf dieselbe Weise läßt sich eine *Kobaltschicht* auf Metallen niederschlagen, aber diese ist nicht so schön als der Nickelüberzug und wird viel leichter durch die Luft angegriffen.

(1) Aus Engineering, Mai 1871, 869; Dingl. pol. J. 201, 49. —

(2) Dingl. pol. J. 201, 145.



Metallüber-  
züge.

Der Fabrikant Oudry in Paris benutzt jetzt die *Galvanoplastik* zur Herstellung von Objecten aus verschiedenen Metallen, wie Kupfer, Bronze, Messing u. s. w. E. Kopp (1) schildert das Verfahren von Oudry, welches darin besteht, daß man die Stellen der Metallgegenstände, die man nicht mit Kupfer bedecken will, durch einen Lack vor der galvanischen Verkupferung schützt. Indem man wiederholt solche „Reserven“ auf die Objecte bringt, ehe man dieselben mit Metallen galvanisch überzieht, kann man die schönsten Metallzeichnungen erzeugen.

Metalloly-  
se, Säuren,  
Oxyde,  
Salze.  
Sauerstoff.

Nach einem Berichte von Sim. Schiele (2) benutzt Mallet zur Darstellung von *Sauerstoff aus Luft* die Eigenschaft des Wassers, mehr Sauerstoff als Stickstoff zu absorbiren. In dem von Mallet construirten Apparate wird Luft durch Wasser geprefst, das in einem senkrechten Cylinder sich befindet. Das absorbirte Gas wird durch eine Pumpe dem Wasser entzogen, in einem zweiten Cylinder mit Wasser gedrückt und dieser Proceß acht Mal wiederholt. Die aus den verschiedenen Gefäßen in das nächste hinübergeprefste Luft hatte folgende Zusammensetzung :

| Atmosph.   | Zusammensetzung der Luft nach Pressung durch den Cylinder : |       |      |      |    |    |    |    |       |
|------------|-------------------------------------------------------------|-------|------|------|----|----|----|----|-------|
| Luft       |                                                             | 1     | 2    | 3    | 4  | 5  | 6  | 7  | 8     |
| Stickstoff | 79                                                          | 66·67 | 52·5 | 37·5 | 25 | 15 | 9  | 5  | 2·7   |
| Sauerstoff | 21                                                          | 33·33 | 47·5 | 62·5 | 75 | 85 | 91 | 95 | 97·3. |

Nach einer Mittheilung von Jos. Philipps (3) isolirt Mallet *Sauerstoff aus der Luft* unter Anwendung von Kupferchlortür. Kupfer wird in Salzsäure bei Luftzutritt

(1) Monit. scientif. [3] 1, 404. — (2) Journal f. Gasbereitung 1870, 538; Dingl. pol. J. 188, 112. — (3) Dingl. pol. J. 200, 466.

gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand erhitzt, bis das Chlorid in Chlortür übergeführt ist. Dieses wird nun feucht an die Luft gestellt und nachdem es Sauerstoff aufgenommen hat geglüht, wodurch der Sauerstoff wieder frei, der Rückstand aber so erhalten wird, daß er mit Wasser befeuchtet neue Mengen von Sauerstoff aufnehmen kann.

J. Gamgee (1) schildert den gegenwärtigen Standpunkt der *künstlichen Eisgewinnung*.

Wasser.

Laborde (2) hat durch Experimente gezeigt, daß die geringe Erwärmung, welche Wasser erleidet, wenn man eine Flamme auf seine Oberfläche wirken läßt, nicht bedingt ist durch die schnellere Verdunstung an der Oberfläche, sondern dadurch, daß die Flamme nicht in das Wasser einzudringen vermag. Namentlich wenn das Wasser zu Schaum zertheilt ist, widersteht es der Erwärmung durch die Flamme.

Joh. Stingl (3) verfolgte die Wirkung der auf dem Südbahnhofe in Wien von B é r e n g e r eingeführten Methode zum *Weichmachen des Dampfkesselspeisewassers* durch chemische Untersuchungen. Das Verfahren besteht darin, daß das Wasser mit Kalklösung versetzt und die trübe Flüssigkeit darauf durch Filtriren von den suspendirten Massen befreit wird. Sehr gypshaltiges oder an Chlorcalcium reiches Wasser wird nachher noch mit Soda versetzt.

(1) Monit. scientif. [3] 1, 470. — (2) Compt. rend. 73, 561. — (3) Dingl. pol. J. 202, 364.

Wasser.

Die Mengen sind bezogen auf 10000 Theile 1

|                 | Wasser vor dem<br>Weichmachen : | Wasser<br>Weich |
|-----------------|---------------------------------|-----------------|
| Kochsalz        | 0.8029 Theile                   | 0.8             |
| Chlormagnesium  | 0.2986 "                        | 0.2             |
| Gyps            | 1.9898 "                        | 1.6             |
| Kohlens. Kalk   | 1.8880 "                        | 0.0             |
| " Magnesia      | 1.4729 "                        | 0.0             |
| Kieselsäure     | 0.0715 "                        | 0.0             |
| Organ. Substanz | 1.9858 "                        | 1.4             |
|                 | <hr/> 8.4540 "                  | <hr/> 4.8       |

10000 Theile des Wassers gaben beim dem Weichmachen 3.3510 Theile, nach dem 0.0905 Theile als Niederschlag. Derselbe Zusammensetzung :

|               | Vor dem Weich-<br>machen : | Nach<br>m |
|---------------|----------------------------|-----------|
| Kohlens. Kalk | 2.8420                     |           |
| " Magnesia    | 1.0090                     |           |
|               | <hr/> 3.3510               | <hr/>     |

Der von dem Wasser abgelagerte Ke die Zusammensetzung :

|                       | Vor dem Weich-<br>machen : | Nach<br>1 |
|-----------------------|----------------------------|-----------|
| Kohlens. Kalk         | 78.87                      |           |
| " Magnesia            | 19.40                      |           |
| Gyps                  | 3.29                       |           |
| Eisenoxyd, Thonerde   | 3.07                       |           |
| Kieselsäure, Sand     | 0.83                       |           |
| Kiesels. Kalk         | —                          |           |
| Chlorcalcium          | —                          |           |
| Organisches u. Wasser | 0.98                       |           |
|                       | <hr/> 100.89               | <hr/>     |

Aus dem weich gemachten Wasser hatte selstein nur in Form eines Schlammes abgela aus dem ursprünglichen Wasser dichte feste auf den Siederöbren abschieden.

W. Odling (1) schildert in einem Vortrage die Fortschritte der *Chlorfabrikation* in neuerer Zeit und berücksichtigt dabei namentlich die Verfahren von Weldon (2) und von Deacon (3).

Chlor.

Walt. Weldon (4) giebt in einem Circular einen Bericht über die technische Bedeutung Seines *Chlorberei-  
tungsverfahrens*. Es geht aus demselben hervor, daß Weldon in neuerer Zeit Magnesia statt Kalk zum Neutralisiren der Manganlauge anwendet und das entstehende Chlor-  
magnesium nachher glüht, um die Salzsäure wieder zu gewinnen.

Henry Deacon (5) liefert eine eingehende Schilderung der Versuche, die ihn zu Seiner *Chlorberei-  
tungsmethode* (6) geführt haben.

W. H. Chandler (7) giebt historische Notizen über die Gewinnung von *Brom* und *Jod*. Nach ihm betrug die im Jahre 1870 in den vereinigten Staaten von Nordamerika dargestellte Menge von Brom 125000 Pfund. Die Bromindustrie wurde namentlich betrieben in Tarentum, Sligo und Natrona in West-Pensylvanien, in Pomeroy, in Ohio und in Kanawha in West-Virginien.

Brom, Jod.

E. C. C. Stanford (8) ersetzt die Einäscherung der Seetange zum Zwecke der *Jodgewinnung* durch trockene Destillation derselben in Retorten, wie sie zur Torfdestillation benutzt werden. Er vermeidet so jeden Jodverlust und erhält als werthvolle Nebenproducte Gas, Theer, Ammoniak, Essigsäure und fein vertheilte Kohle, die zur Entfärbung und zur Desinfection sehr gut benutzt werden kann.

Jod.

(1) Chem. News 22, 210; Dingl. pol. J. 200, 407. — (2) Jahresber. f. 1870, 1109. — (3) Jahresber. f. 1870, 1110. — (4) Chem. News, Beilage zu der Nummer vom 29. Dec. 1871; Dingl. pol. J. 201, 354. — (5) Engineering 1870, 316; Dingl. pol. J. 200, 398. — (6) Jahresber. f. 1870, 1110. — (7) Chem. News 22, 77. — (8) Aus Abel's Bericht über die Ausstellung in London 1871; Bull. soc. chim. [2] 15, 300.

J. Lawrence Smith (1) giebt eine Schilderung der fabrikmässigen Gewinnung von Sauerstoff, Wasserstoff, Phosphor, Brom, Jod, so wie die Verwendung von Phosphor zu Herstellung von Zündhölzern. Er bezieht sich dabei auf die Pariser Weltausstellung vom Jahre 1867.

Schwefel-  
säure.

Derselbe (2) veröffentlicht eine Abhandlung über den Stand der Schwefelsäurefabrikation auf der Pariser Ausstellung im Jahre 1867.

James Stoddart (3) empfiehlt die Kammerensäure in der Weise zu concentriren, daß man dieselbe in Bleipfannen auf 149 bis 150° C. erwärmt und dann einen Strom von atmosphärischer Luft durch dieselbe leitet, während durch die Pfannenfeuerung die genannte Temperatur erhalten bleibt. Man kann so Schwefelsäure bis zu einem spec. Gew. von 1.7 concentriren. Auch ganz concentrirte Schwefelsäure kann man nach der Methode darstellen, wenn man die Temperatur auf 260° C. steigert.

Friedrich Bode (4) weist darauf hin, daß die Methode von Stoddart manche Uebelstände besitze. Um der Luft eine möglichst innige Berührung mit der Säure zu geben, muß man letztere in hoher Schicht anwenden und dabei den Boden der Pfannen mehr belasten, als es in den gewöhnlich gebrauchten flachen Pfannen nöthig ist. Der Boden der Pfanne muß, damit er die Last tragen kann, durch Eisenplatten unterstützt werden, die dann wieder die Wärme der Feuerung schwer zur Pfanne gelangen lassen. Der Verlust an Säure wird nach Stoddart's Methode grösser sein, als nach der gewöhnlichen. Diese Uebelstände wiegen vielleicht die nur geringe Ersparung an Brennmaterial mehr als auf.

John Galletly (5) theilt mit, daß es ihm gelungen sei, in Bleipfannen Schwefelsäure bis zu dem spec. Gew.

(1) Am. Chemist [2] 3, 41. — (2) Am. Chemist [2] 1, 367. — (3) Chem. News 22, 167; Dingl. pol. J. 200, 419. — (4) Dingl. pol. J. 201, 46; Chem. News 24, 82. — (5) Chem. News 22, 106; Dingl. pol. J. 201, 538.

1·830 zu concentriren, ohne daß die Pfanne stark angegriffen sei, indem Er die Säure nur auf die Temperatur von 205° erwärmte und einen Luftstrom hindurchtreten ließ. Der Verlust an Schwefelsäure durch Verdampfen (11·19 Proc.) war allerdings bedeutender, als bei der älteren Concentrationsmethode (8·8 Proc.) Verf. glaubt, man könnte diesen Verlust durch Anwendung passender Condensationsräume vermeiden.

Schwefelsäure.

G. Lunge (1) bespricht die *Wiedergewinnung der salpetrigen Säure in Schwefelsäurefabriken*. Der hohe Preis, den der Natronsalpeter jetzt erlangt hat, macht es durchaus nothwendig, in den Schwefelsäurefabriken einen Verlust an Salpeter zu vermeiden. Fast allgemein wird jetzt der von Gay-Lussac angegebene Apparat benutzt, um durch concentrirte Schwefelsäure den aus der Bleikammer entweichenden Gasen die salpetrige Säure zu entziehen. Diese allgemeine Anwendung des Gay-Lussac'schen Verfahrens wurde vorzüglich ermöglicht durch die Construction eines Thurmes, in welchem die von der concentrirten Schwefelsäure aufgenommene salpetrige Säure derselben wieder entzogen werden kann. Um die Construction dieses Thurmes hat sich John Glover die größten Verdienste erworben, der Apparat geht gewöhnlich unter dem Namen *Glover's Thurm*. In diesem Thurme wird die von dem Gay-Lussac kommende, mit salpetriger Säure beladene Schwefelsäure (Salpeterschwefelsäure) mit Kammerensäure gemischt und das Gemenge von beiden fließt durch den Apparat von oben nach unten, während von unten nach oben die von den Kiesöfen kommende schweflige Säure den Thurm durchstreicht. Durch die Kammerensäure wird die Salpeterschwefelsäure so verdünnt, daß die größte Menge von salpetriger Säure sofort frei wird. Beim weiteren Vordringen des Säuregemisches durch den

(1) Dingl. pol. J. **201**, 341; Chem. Centr. 1871, 618.

Schwefel-  
säure.

Thurm wird der Rest der salpetrigen Säure zur Oxydation der schwefligen Säure benutzt oder mit dieser in die Bleikammer geführt. Die vom Kiesofen kommenden Gase werden in dem Thurm so abgekühlt, daß sie von dem Apparate aus direct in die Bleikammer eintreten können. Die Schwefelsäure endlich verläßt den Thurm unten mit einer Concentration von 60 bis 62° B., sie wird also durch die heißen Kiesgase zum größten Theil vom Wasser befreit. Man kann die den Glover'schen Thurm verlassende Säure direct zur Speisung des Gay-Lussac benutzen. Dieser Denitrirungsapparat von Glover besitzt also bedeutende Vorzüge vor allen sonstigen Einrichtungen, mit denen der aus dem Gay-Lussac abfließenden Salpeterschwefelsäure die salpetrige Säure entzogen werden kann. Durch Benutzung von Wasser oder Wasserdampf zu diesem Zwecke wurde die Schwefelsäure immer sehr bedeutend verdünnt und mußte in besonderen Apparaten wieder concentrirt werden, um den Gay-Lussac mit derselben betreiben zu können. Der Thurm besteht aus einem etwa 25 Fuß hohem Balkengerüste, in dem eine Bleikammer hängt von 6 Fuß Länge und 10 Fuß Breite. Diese Bleikammer ist unten mit der Säure widerstehenden Backsteinen, oben mit Koks gefüllt. Die Zu- und Ableitungsrohre für die Gase sind etwa 2 Fuß weit. Ueber dem Thurm sind Bleikästen aufgestellt, in die die Salpeterschwefelsäure und die Kammersäure durch Monte-jus hinaufgedrückt werden. Beide Säuren werden erst im Innern des Thurmes mit einander gemischt, so daß die freiwerdende salpetrige Säure direct in die Bleikammern entströmen kann. Das Gemisch wird nachher fein vertheilt als Regen durch die Füllung des Thurmes geleitet. Lunge beschreibt die Monte-jus, die in den Schwefelsäurefabriken gewöhnlich zum Transportiren der Säuren benutzt werden; ohne Abbildung ist die Beschreibung nicht verständlich, es sei auf das Original verwiesen. — Der Glover'sche Thurm muß natürlich in die Nähe der Kies-

öfen gestellt werden, etwa 20 bis 30 Fuß von den Oefen entfernt glaubt Lunge den günstigsten Platz zu finden für den Apparat. Zu nahe an den Ofen gestellt wird der Thurm mit zu heißen Gasen gespeist, zu weit von den Kiesöfen entfernt erhält der Thurm zu kalte Gase, so daß die Concentration der Säure durch dieselben nicht mehr gehörig vor sich geht. In der richtigen Stellung des Thurms gegen den Kiesbrennofen sind jedenfalls noch Schwierigkeiten zu überwinden. In vielen Fabriken wird die Säure, eben weil man den Thurm vor zu heißen Gasen schützt, nur auf 57 bis 58° B. concentrirt werden, während sie zum Betriebe des Gay-Lussac durchaus 62° B. zeigen muß. Für solche Fabriken schildert Lunge schließlich noch eine Concentrationspfanne für die Schwefelsäure. Dieselbe soll aus einem Stück Bleiblech von  $\frac{1}{4}$  Zoll Wandstärke hergestellt werden, indem man den Rand  $16\frac{1}{2}$  Zoll hoch aufbiegt. Die fertige Pfanne ist 5 Fuß breit und 33 Fuß lang. Die Feuerung, von der die Flamme unter ein Gewölbe über die Pfanne wegschlägt, liegt auf einer schmalen Seite der Pfanne; die Flamme kann nirgends die Wandung der Pfanne direct berühren, überall ist sie durch feuerfeste Steine geschützt.

Schwefel-  
säure.

Friedr. Bode (1) hebt einige Uebelstände hervor, die die Einführung des Thurmes von Glover in die Fabriken bringen würde. Der Thurm vermindert den Zug von den Kiesöfen in die Kammern, die Verbrennung von Kiesen oder Blenden, welche Flugstaub liefern, erschwert den Betrieb des Glover'schen Thurmes ungemein, endlich ist ein Hauptvortheil des Apparates, daß er die Schwefelsäure concentrirt, auch in anderer Weise durch die Verbrennungswärme der Kiese zu erzielen; man kann die Gase von den Kiesöfen unter Concentrationspfannen treten lassen. Dabei wird, wie Bode berechnet, genau dieselbe Wasser-

(1) Dingl. pol. J. 202, 448.



verdampfung möglich sein, als in dem Glover'schen Thurm.

G. Lunge (1) widerlegt diese Einwürfe von Bode. Die Anwendung der Wärme der Kiesöfen zum Concentriren der Säure in Pfannen ist in England, wo man unmittelbar hinter dem Ofen die Wärme der Gase zur Erhitzung eines Gemisches von Salpeter und Schwefelsäure benutzt, unmöglich, die Gase würden die Bleipfannen zu stark angreifen. Bei Pfannenconcentration ist ein Verlust an Säure nicht zu vermeiden, der im Glover'schen Thurme unmöglich ist. Bei richtiger Schichtung der Füllung und hinreichendem Querschnitt verringert der Thurm den Zug gar nicht.

Arsengehalt  
der Producte  
von Soda-  
fabriken.

H. A. Smith (2) verfolgte den *Arsengehalt der zur Schwefelsäurefabrikation benutzten Kiese in den Producten der Sodafabrikation.*

Die Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt :

| Kies aus : |   |                          | Anzahl<br>der<br>Analysen | Arsenge-<br>halt in<br>Procenten |
|------------|---|--------------------------|---------------------------|----------------------------------|
| Spanien    | { | Mason's Gruben . . . . . | 10                        | 1.7453                           |
|            |   | Tharsis Gruben . . . . . | 10                        | 1.6517                           |
| Belgien    | . | . . . . .                | 8                         | 0.9437                           |
| Westphalen | . | . . . . .                | 8                         | 1.8783                           |
| Norwegen   | { | harter . . . . .         | 8                         | 1.6490                           |
|            |   | weicher . . . . .        | 8                         | 1.7085                           |

(1) Dingl. pol. J. 202, 582. — (2) Chem. 22, 221; Dingl. pol. J. 201, 415.

| Bezeichnung der arsenhaltigen Substanz :                                            | Anzahl<br>der<br>Analysen | Arsenge-<br>halt in<br>Procenten | Arsengehalt<br>der Producte<br>von Soda-<br>fabriken. |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------------|
|                                                                                     |                           |                                  |                                                       |
| Kies vor dem Rösten . . . . .                                                       | 8                         | 1.649                            |                                                       |
| Kies nach dem Rösten . . . . .                                                      | 4                         | 0.465                            |                                                       |
| Schwefelsäure . . . . .                                                             | 15                        | 1.051                            |                                                       |
| Absatz in dem Canal zwischen Kiesofen und Blei-<br>kammer . . . . .                 | 4                         | 46.360                           |                                                       |
| Absatz auf der Sohle der Bleikammer . . . . .                                       | 5                         | 1.857                            |                                                       |
| Salzsäure . . . . .                                                                 | 8                         | 0.691                            |                                                       |
| Schwefels. Natron . . . . .                                                         | 15                        | 0.029                            |                                                       |
| Sodarückstand . . . . .                                                             | 6                         | 0.442                            |                                                       |
| Kohlens. Natron . . . . .                                                           | 12                        | —                                |                                                       |
| Wiedergewonnener Schwefel (ungereinigt) . . . . .                                   | 4                         | 0.700                            |                                                       |
| Wiedergewonnener Schwefel (nach Mond's neue-<br>stem Verfahren gereinigt) . . . . . | 2                         | 0.000                            |                                                       |

Bei den obigen Versuchen wurde harter norwegischer Kies benutzt. Die Quantität Arsen, die aus demselben in die verschiedenen Producte der Fabrik eintritt, ergibt sich aus untenstehender Tabelle :

|                                                                                         | Tonnen<br>Arsen |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| 100 Tonnen harter norwegischer Kies enthalten vor dem Rösten                            | 1.649           |
| 100 " " " " " nach " "                                                                  | 0.465           |
| 100 Tonnen Kies gaben 140.875 Tonnen $H_2SO_4$ , welche enthalten                       | 1.481           |
| 140.875 Tonnen $H_2SO_4$ gaben 104.9 Tonnen $HCl$ , welche enthalten                    | 0.724           |
| 140.875 Tonnen $H_2SO_4$ gaben 204.12 Tonnen $Na_2SO_4$ , welche<br>enthalten . . . . . | —               |

Louis Mond (1) protestirt gegen den Inhalt einer im Jahresbericht für 1868, S. 926 enthaltenen Note, in der nach einem Aufsatze von A. Scheurer-Kestner geschichtliche Daten über die Erfindung der *Wiedergewinnung von Schwefel aus den Sodarückständen* angeführt sind. Er behauptet, die Erfindung selbst unabhängig von Guckelberger gemacht zu haben und unterstützt Seine Behauptung durch ein Zeugniß, welches Letzterer Ihm im Juni 1862 ausstellte. Die Note im Jahresbericht für 1868 ent-

(1) Dingl. pol. J. 202, 266.

Schwefel aus  
den Soda-  
rückständen.

halte den Scheurer-Kestner'schen Aufsatz nicht in treuer Wiedergabe, sondern durch Verstellung und Ausschmückung verschiedener Stellen verändert.. Der Verfasser der genannten Note, Theophil Engelbach, hat noch kurz vor Seinem Tode auf Mond's Angriffe geantwortet (1). Die vollständig aus der Luft gegriffene Verdächtigung, durch eine absichtliche Veränderung des Aufsatzes von Scheurer-Kestner in der Streitfrage Partei ergriffen zu haben, weist Engelbach mit Entschiedenheit zurück. Er zeigt durch Anführung der betreffenden Stelle aus Scheurer-Kestner's Abhandlung, daß Er dessen Ansicht in jener Note ganz treu wiedergegeben hat. Er habe nur das Bestreben gehabt, den Ansprüchen Allergerecht zu werden und hätte deshalb die Erklärung gegen Mond ebenso berücksichtigt, wie eine Entgegnung von Mond im Jahresberichte Aufnahme gefunden haben würde, wenn sie überhaupt erschienen wäre.

Abel (2) liefert in Seinem Berichte über die Weltausstellung in London im Jahre 1871 eine Beschreibung von Mond's Verfahren zur *Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen*.

Schwefelkoh-  
lenstoff.

H. Hädicke (3) bespricht die *Verwendbarkeit des Schwefelkohlenstoffs in der Technik*. Die Benutzung des Schwefelkohlenstoffdampfes zum Treiben von Maschinen ist nur versuchsweise eingeführt. Wichtig aber ist die Benutzung des Schwefelkohlenstoffs zum Extrahiren von Fett aus Oelsamen, Knochen, Putzlumpen u. s. w. Damit die Rückstände, welche nach dem Ausziehen des Oeles aus Rübsamen bleiben, als Viehfutter benutzt werden können, entfernt Verf. aus denselben den aufgesogenen Schwefelkohlenstoff durch Wärme und Dampf, unter Benutzung eines im Original geschilderten Apparates.

(1) Dingl. pol. J. **203**, 473. — (2) Bull. soc. chim. [2] **15**, 299.  
— (3) Dingl. pol. J. **201**, 427.

Im Scientific American (1) wird die technische Verwendbarkeit von *Kieselguhr* besprochen; es wird darauf aufmerksam gemacht, daß diese Substanz zur Herstellung von künstlichen Steinen, zur Bereitung von hydraulischem Mörtel und zum Aufsaugen von Nitroglycerin benutzt werden kann. Kieselguhr.

Ad. Jacot (2) berichtet über die *Verarbeitung der Kalisalze in Kalusz*. Die vor etwa zwei Jahren dort aufgefundene *Sylvin*ablagerung zeigt dieselben Eigenschaften wie das *Stassfurter* Material. *Kainit* kommt in noch größerer Menge als *Sylvin* vor. Der *Kainit* von Kalusz enthält 30.04 Proc. Magnesiumsulfat, 29.46 Chlorkalium, 20.67 Chlornatrium und 1.27 Chlorcalcium. Das geförderte Salz wird gepulvert, dann mit heißem Wasser gelöst und nach dem Klären zur Krystallisation gebracht. Chlorkalium krystallisirt eher aus, als Chlornatrium. Täglich werden schon über 1000 österreich. Centner (81100 kg) Chlorkalium gewonnen. Kalisalze von Kalusz.

J. Lawrence Smith giebt historische und statistische Notizen über die Gewinnung von *Kaliumcarbonat* aus *Wollschweifs* (3) und über die *Kryolithindustrie* (4). Alkalicarbonat.

A. Scheurer-Kestner (5) versuchte die *Gaize*, das Mineral, welches H. Sainte-Claire-Deville und J. Desnoyers (6) untersuchten, zur Darstellung von Wasserglas zu benutzen. Das rohe Material giebt beim Kochen mit Aetznatron eine braune Lösung, die durch Knochenkohle entfärbt werden kann. Die braune Färbung rührt von organischen stickstoffhaltigen Substanzen her, die durch Glühen der *Gaize* entfernt werden können. Das Glühen übt auf die Löslichkeit der vorhandenen löslichen Kiesel- Wasserglas.

(1) Chem. News 33, 279. — (2) Compt. rend. 73, 995; Dingl. pol. J. 202, 477; Chem. Centr. 1871, 710; Chem. News 34, 240. — (3) Chem. News 33, 9. — (4) Chem. News 33, 270. — (5) Compt. rend. 73, 767; Chem. Centr. 1871, 521; Bull. soc. chim. [2] 15, 18. (6) Jahresber. f. 1870, 1134.

**Wasserglas.** säure (Infusorienerde) keine nachtheilige Wirkung aus. Es gelang dem Verfasser nicht, ein Alkalisilicat aus der *Gaize* durch Kochen mit Aetznatron, selbst unter Druck, zu erhalten, welches mehr als 67 bis 69 Proc. Kieselerde enthält, während in dem Wasserglas des Handels 76 Proc. davon enthalten sind. Das Alkalisilicat, welches Scheurer-Kestner erhielt, entsprach der Formel  $5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$ .

Dumas (1) macht darauf aufmerksam, daß die *Gaize*, wenn auch nicht zur Herstellung von Wasserglas, doch zu manchen anderen Zwecken benutzt werden könnte, namentlich zur Darstellung von künstlichen Steinen.

**Kalk.** O. Čech (2) erklärt, daß der von ihm als *Steinmann's Kalkofen* beschriebene Apparat (3) von H. Siemens herrührt und deshalb nach diesem benannt werden muß.

**Aetzbaryt,  
Schwefel-  
baryum.**

G. Lunge (4) schildert die Methoden der Fabrikation von *Aetzbaryt* und *Schwefelbaryum*, wie Er sie in einer französischen Fabrik kennen lernte, in der Aetzbaryt benutzt wurde zur Gewinnung von Zucker aus Melasse. Der *Aetzbaryt* wurde dargestellt aus Baryumcarbonat, indem 300 kg von diesem mit 200 kg Kohlenklein in einem dem Puddelofen ähnlich construirten Ofen unter fortwährendem Umkrücken bei reducirender Flamme etwa 6 Stunden auf Weißgluth erhitzt wurde. Die fertige Masse wurde systematisch ausgelaugt in Apparaten, in denen Rührwerke ohne Unterbrechung thätig waren. Kamen letztere in Ruhe, so war die Gefahr nahe, daß der Inhalt der Auslaugegefäße zu einer steinharten Masse erstarrte. Die Rückstände, noch reich an Baryumverbindungen, wurden der Ofenbeschickung wieder zugesetzt, die Lösung aber in Vacuumapparaten (zum Abhalten der Kohlensäure der Luft) entweder bis zur Krystallisation oder bis zu der Concen-

(1) Compt. rend. 72, 769. — (2) Dingl. pol. J. 200, 144. — (3) Jahresber. f. 1870, 1119. — (4) Dingl. pol. J. 200, 76; Bull. soc. chim. [2] 10, 357.

tration eingedampft, die die Melasseverarbeitung erforderte.

— *Schwefelbaryum* wurde genau so dargestellt, auch auf 300 kg Baryumsulfat 200 kg Kohlenklein verwendet. Der Proceß verläuft aber schneller, in 24 Stunden konnten 12 bis 14 Ofenchargen verarbeitet werden.

Durch mikroskopische Untersuchungen erkannte Carl <sup>Ultramarin.</sup> Fürstenau (1) in guten *Ultramarinsorten* drei Bestandtheile: blaugefärbte glasartig gesinterte Massen, dunkelblaue Körner, von denen die größeren einen weissen Kern besaßen und endlich weisse Körner von nicht verändertem Kaolin und emailartigen Massen. Verf. hält deshalb die Analysen von Ultramarinen für sehr ungeeignet, um über die Güte der Farbe ein Urtheil zu geben. Er hat sich bemüht Farben herzustellen, die frei von den weissen Substanzen waren. So kam Er zu zwei Reihen von Ultramarinsorten, solche mit rein blauer Farbe, welche gegen Alaun nicht beständig waren, und solche mit einem Stich ins Violette, welche von Alaun nicht verändert wurden. Beide sind ganz bestimmte Silicate. Nur einen englischen Kaolin hat Verf. finden können, der die richtige Zusammensetzung zur Bildung von einer Ultramarinfarbe besaß, alle anderen Kaoline mußten mit Sand, Infusorienerde u. s. w. gemischt werden, um gute Resultate zu liefern.

Bei dem *Blaubrennen des Ultramarins direct aus der Rohmasse* hat man, nach C. Fürstenau (2), die Aufgabe zu lösen, aus dem vorübergehend gebildeten Ultramaringrün den Schwefel unter Verhältnissen fortzunehmen, unter denen die Bildung von Schwefelkohlenstoff eintritt. Neben fein vertheiltem Kohlenstoff ist dazu auch freier Schwefel nothwendig, es muß letzterer in solcher Menge angewendet werden, daß Fünffach-Schwefelnatrium sich bilden kann. Die Rohmasse muß endlich nicht sintern beim Erhitzen, Temperatur und Mischung des Silicates muß danach aus-

(1) Dingl. pol. J. 202, 176. — (2) Dingl. pol. J. 202, 446.

Ultramarine. gewählt werden. 100 Kaolin, 90 Soda, 110 Schwefel, 10 Harz und 10 Kohle, oder 100 Kaolin, 95 Soda, 120 Schwefel, 15 Harz sind geeignete Mischungen. Man pulverisirt zuerst die übrigen Massen ohne Schwefel und Harz, fügt dann das Pulver von den letzten beiden zu und läßt noch einmal durch die Mühlen gehen. Der mit den locker gefüllten Tiegeln beschickte Ofen wird langsam angeheizt, so daß er in 5 bis 6 Stunden auf dunkle Rothgluth kommt, bei der er 13 bis 20 Stunden erhalten wird. Nach langsamem Abkühlen des Ofens muß der Inhalt der Tiegel röthlichblau sein; er wird direct dem Schlammproceß unterworfen.

W. Stein (1) stellte Versuche an, um die *Constitution des Ultramarins* aufzuklären. Er wies zuerst nach, daß in dem blauen Ultramarin keine unterschweflige Säure und keine Schwefelsäure, aber geringe Mengen von schwefliger Säure vorkommen und daß diese Farbe nur Schwefelaluminium, kein Natriumsulfuret enthält. Die Abwesenheit von unterschwefliger Säure folgert er aus dem Verhalten des Ultramarins gegen Kupfervitriol; es wurde beim Kochen des Gemisches Schwefelkupfer gebildet ohne Entwicklung von schwefliger Säure. Die geringen Mengen von schwefliger Säure erkannte Stein durch Kochen des Ultramarins mit einer alkalischen Lösung von arseniger Säure und nachfolgendes Ansäuern mit Salzsäure. Schwefelwasserstoff konnte nun das Auftreten von schwefliger Säure nicht verdecken. Da aus dem durch Ultramarin und Kupfervitriol gebildeten Schwefelkupfer kein freier Schwefel ausziehen war, kann in dem Ultramarin kein Polysulfuret enthalten sein. Da endlich Gemische von eisenfreiem Natronsilicat und eisenfreiem Natriumsulfuret beim Schmelzen mit oder ohne Kalkphosphat nur gelbe, nie blaue ge-

(1) Pol. Centr. 1871, 445; Dingl. pol. J. 220, 299; J. pr. Chem. [2] 3, 38; Zeitschr. Chem. 1871, 472; Chem. Centr. 1871, 200; Arch. Pharm. [2] 148, 133; Bull. soc. chim. [2] 18, 178.

schmolzene Massen erzeugen, so kann überhaupt die blaue <sup>Ultramarin.</sup> Farbe des Ultramarins nicht durch Schwefelnatrium bedingt sein. Es bleibt so nur übrig, Schwefelaluminium als färbenden Bestandtheil zu betrachten. Dafs in dem Ultramarin Schwefelaluminium enthalten sein mufs, folgt auch schon daraus, dafs Gemische von kiesels. Thonerde und Schwefelnatrium beim Schmelzen natronhaltige Silicate bilden; ein Theil des Schwefels mufs gegen Sauerstoff ausgetauscht werden, nur Aluminiumoxyd kann in dem Gemische den Sauerstoff liefern und dafür Schwefelaluminium bilden. Dafs die Kieselsäure hier nicht wirksam ist, folgt daraus, dafs reine Thonerde und Schwefelnatrium in ähnlicher Weise auf einander wirken. Ueber die Eigenschaften des Schwefelaluminiums sind sehr verschiedene Ansichten geäußert, Verf. suchte Klarheit in die Angaben zu bringen. Aluminiumblech schmolz in einem Strome von Schwefeldampf erhitzt und lebhaftem Erglühen zusammen und war dann bedeckt mit einer gelblichen krystallinischen Schicht von einer Substanz, die durch Erhitzen im Stickstoffstrom von beigemengtem Schwefel befreit die Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{S}_3$  besafs und an der Luft unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff wie gebrannter Kalk zerfiel. Durch Zusammenschmelzen von Thonerde, kohlensaurem Natron und Schwefel, durch Wirkung von Schwefel auf ein Gemisch von Natrium und Aluminium, endlich durch Glühen von Thonerde im Schwefelkohlenstoffdampf erhielt Stein bei niedrigerer Temperatur schwarzes pulverförmiges Schwefelaluminium, das bei stärkerem Erhitzen unter Schmelzen in die oben beschriebene gelbe krystallinische Masse überging. Nach Stein kommt also das Schwefelaluminium in zwei Modificationen vor. Verf. hält nun das *Ultramarin* überhaupt für keine chemische Verbindung von einem Thonerdenatronsilicat mit Schwefelaluminium, eine solche chemische Verbindung ist an sich schon wenig wahrscheinlich und kann auch aus der sehr schwankenden Zusammensetzung des Ultramarins nicht gefolgert werden. Er hält Ultrama-



**Ultramarin.** rin nur für eine moleculare Mischung der genannten Bestandtheile. Durch das weisse Thonerdesilicat betrachtet erscheint das schwarze Aluminiumsulfuret blau. Eine ganze Reihe von ähnlichen Erscheinungen führt Stein an, durch welche der eine Hauptsatz der Götthe'schen Farbentheorie unterstützt wird, daß durch ein trübes von einem Licht erleuchtetes Mittel die Finsterniß blau bis violett erscheint. — Im *weissen und grünen Ultramarin* sind nach Stein gewisse Mengen von Schwefelnatrium enthalten. Im weissen Ultramarin ist Einfach-Schwefelnatrium mit einer tief gelbrothen, dem Blau complementären Farbe im Stande, die blaue Farbe verschwinden zu lassen, im grünen Ultramarin ist ein Polysulfuret vom Natrium enthalten, dessen gelbe Farbe mit dem blauen Ultramarin Grün erzeugt. Die *vermeintliche Unfähigkeit des Kali's zur Ultramarinbildung* ist nach Stein (1) bedingt durch das Verhalten der Thonerdekalisilicate gegen Wasser. Schwefelkalium bildet wie das Schwefelnatrium mit Thonerde erhitzt eine blaue Masse, aber beim Behandeln mit Wasser wird die Kaliverbindung zersetzt, sie schützt das unter ihr liegende Schwefelaluminium nicht vor dem Wasser.

**Kobaltblau.** W. Stein (2) hat bewiesen, daß ähnlich wie im gewöhnlichen Ultramarin die blaue Farbe durch molekulare Mischung des weissen Silicates mit dem schwarzen Schwefelaluminium, so auch die blaue Farbe des *Kobaltultramarins* durch die optische Wirkung eines schwarzen Kobaltoxyds neben Thonerde bedingt sei. Um die Oxydationsstufe des Kobalts in dem Kobaltultramarin festzustellen, muß man diese Farbe im Wasserstoffstrom glühen; von concentrirter Salzsäure wird sie nicht angegriffen, die dabei erwartete Chlorentwicklung konnte nicht benutzt werden.

(1) Pol. Centr. 1871, 515; Dingl. pol. J. 220, 308; J. pr. Chem.

[2] 3, 127; Zeitschr. Chem. 1871, 473; Arch. Pharm. [2] 148, 147.

— (2) J. pr. Chem. [2] 3, 428; Dingl. pol. 221, 420; Arch. Pharm.

[2] 148, 147.

In einer Sorte von Kobaltultramarin wurde so der Sauerstoffgehalt des Kobaltoxydes zu 6.75 Proc. bestimmt. Die Farbe wurde außerdem durch Schmelzen mit Kali aufgeschlossen und so gefunden: Kieselsäure 4.00 Proc., Thonerde 68.45 Proc., Kobalt 20.80 Proc., Sauerstoff 6.75 Proc. Damit 20.80 Proc. Kobalt 6.75 Proc. Sauerstoff aufnehmen, muß ein Gemisch der beiden Oxyde  $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$  und  $4 \text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$  gebildet sein. Simon gelang es unter Stein's Leitung, durch Glühen eines innigen Gemisches von käuflichem Kobaltoxyd mit Thonerde ein schönes Blau zu erzeugen.

E. Desclabissac (1) giebt eine Reihe von Vorschriften für die fabrikmäßige Darstellung von *mangans. und übermangans. Salzen.* 500 Pfd. Kalilauge (45° B.) und 105 Pfd. Kaliumchlorat werden in einem eisernen Kessel eingedampft, dann 182 Pfd. fein gepulverten Braunsteins zugefügt und das Gemisch bis zum ruhigen Fließen erhitzt. Die unter Umrühren erkaltete Masse wird in kleineren eisernen Kesseln bis zur Rothgluth erhitzt und nach dem abermaligen Erkalten mit Wasser ausgekocht.

Eine Lösung von 12 Th. Natriumhydrat (36 Th. Natronlauge von 1.337 und 34 Th. Natronlauge von 1.365 spec. Gew.) wird mit 12 Th. Kaliumchlorat und 18 Th. Braunstein zusammengeschmolzen, bis die Masse beginnt krümelich zu werden. So vorbereitet wird das Gemisch in eisernen Häfen zur Rothgluth erhitzt und nach dem Erkalten mit 200 bis 220 Th. heißem Wasser ausgezogen.

10 Th. Aetznatron und 1 Th. Kalisalpeter werden zusammengeschmolzen und in die ruhig fließende Masse 6 Th. stark erhitztes Braunsteinpulver eingetragen. Der geschmolzene Inhalt der Tiegel wird, wenn er sich möglichst vollständig mit tief grüner Farbe in Wasser löst, mit Löffeln ausgeschöpft, der Tiegel darauf gleich wieder beschickt. Der

(1) Aus Verh. d. Vereins z. Beförd. des Gewerbeff. in Preußen 1870, 142; Dingl. pol. J. 201, 58.

Mangans. und  
übermangans.  
Salze.

beim Lösen der Schmelze in Wasser im Kessel bleibende Schlamm wird mit Wasser ausgelaugt und dieses Wasser bei Lösung einer neuen Schmelze angewandt; oder man leitet in die wässrige Lösung Chlor ein und benutzt die Flüssigkeit dann als besonderes Desinfectionsmittel.

Schließlich erwähnt der Verf. die Methode von Tessié du Motay und Maréchal, welche die Schmelze von Natriummanganat, die sie erhalten durch Zusammenschmelzen von Chlorbereitungsrückständen mit Aetznatron bei Luftzutritt, auf Natriumpermanganat verarbeiten durch Behandlung derselben mit Magnesiumsulfat. Die Reaction verläuft nach der Gleichung :



Der Verf. hebt hervor, daß Luftzutritt zu den Schmelzen durchaus nothwendig sei, wenn man gute Oxydation erzielen wolle, die oxydirenden Salze allein reichten nicht hin. — Braunstein und Natronsalpeter längere Zeit in der Muffel eines Steingutofens bis zur hellen Rothgluth erhitzt, nach dem Erkalten mit heißem Wasser ausgezogen, liefern eine Lösung, die beim Erkalten fast farblose glaubersalzähnliche Krystalle sich bilden läßt von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{MnO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$ . Beim Auflösen in Wasser zersetzen sich die Krystalle etwas und färben sich dadurch grün.

Mennige.

G. Mercier (1) stellte die Verhältnisse fest, unter denen die Bildung von *Mennige* aus Bleioxyd stattfindet. Er zeigte zuerst, daß die gewöhnlich zu diesem Zwecke angewandten Flammöfen sehr wenig geeignet wären eine gute und sichere Fabrikation zu erlauben, die reducirende Wirkung der Flamme auf der einen, die Schwankung in der Temperatur des Ofens auf der anderen Seite wirken störend. Auf Rivot's Vorschlag benutzte Mercier zu

(1) Ann. min. [6] 119, 1; Ann. Chem. Pharm. 1880, 252.

Seinen Versuchen einen Muffelofen. Hauptbedingung für die richtige Mennigbildung ist außer genügendem Luftzutritt Constanz der günstigsten Temperatur. Diese liegt etwas unterhalb der deutlichen Rothgluth. Wenn die Kanten des Muffelbodens gerade anfangen roth zu erscheinen, erfolgte die Bildung der Mennige am besten und schnellsten, höhere Temperatur zersetzte die entstandene rothe Farbe wieder. In der folgenden Zusammenstellung sind die Resultate von einer Versuchsreihe gegeben, bei der Massicot auf einer Eisenplatte in den Muffelofen geschoben, von Zeit zu Zeit herausgezogen und gewogen wurde :

Mennige.

| Nr. der Wägung | Zeit nach der letzten Wägung | Zeit nach Beginn des Versuchs | Gewicht der Probe: kg | Unterschied im Gewichte : g | Bemerkungen.                                                                                                                                                                                                                                                           |
|----------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------------|-----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1.             | 0                            | 0                             | 1.4276                | 0                           | Die Platte wog 0.9276 kg und trug 0.500 kg Massicot.                                                                                                                                                                                                                   |
| 2.             | 30'                          | 30'                           | 1.4265                | — 1.1                       | Einige rothe Flecke kündigen den Beginn der Mennigbildung an.                                                                                                                                                                                                          |
| 3.             | 50'                          | 1h 20'                        | 1.4265                | 0                           | Die Farbe wird lebhafter roth.                                                                                                                                                                                                                                         |
| 4.             | 40'                          | 2h                            | 1.4270                | + 0.5                       | Die ganze Masse ist rosenroth.                                                                                                                                                                                                                                         |
| 5.             | 2h                           | 4h                            | 1.4284                | + 1.4                       | Die Masse ist dunkler geworden.                                                                                                                                                                                                                                        |
| 6.             | 2h                           | 6h                            | 1.4302                | + 1.8                       | Am Boden befindet sich eine Schicht schön rother Mennige.                                                                                                                                                                                                              |
| 7.             | 2h                           | 8h                            | 1.4310                | + 0.8                       | Fortschritt,                                                                                                                                                                                                                                                           |
| 8.             | 3h                           | 11h                           | 1.4330                | + 2.0                       | "                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| 9.             | 5h                           | 16h                           | 1.4340                | + 1.0                       | Die Mennige ist schon marktfähig.                                                                                                                                                                                                                                      |
| 10.            | 2h                           | 18h                           | 1.4350                | + 1.0                       | Die Mennige ist lebhafter roth, als vorher.                                                                                                                                                                                                                            |
| 11.            | 3h 40'                       | 21h 40'                       | 1.4350                | 0                           | Die Mennige ist feurig geworden. Die Muffel war während dieser Periode stärker erhitzt, zeigte an einigen Stellen Rothgluth.                                                                                                                                           |
| 12.            | 1h 5'                        | 22h 45'                       | 1.4288                | — 6.11                      | Die Muffel wurde allmählig bis zur Hellrothgluth erhitzt; die Mennige wurde dunkelroth, dann hellroth; nach dem Herausziehen der Probe ist der Rand derselben gelb, die Mitte grau, zwischen beiden eine graugelbe Schicht. Die untere Lage der Mennige ist gesintert. |

Aus diesen Daten folgt, dass die Mennige in Zeit von 18 Stunden verkäuflich war, dass sie aber, nach Abzug der

**Mennige.** Zeit der Wägungen, 19<sup>h</sup> 25' brauchte, um das Maximum des Feuers zu erhalten; dabei war anfänglich das Maximum der Temperatur, das die Mennige vertragen kann, nicht angewendet. — Aber nicht allein Sauerstoffaufnahme beim Erhitzen bedingt die Schönheit der Farbe; zwischen den Wägungen 2 bis 3 und 10 bis 11 war keine Gewichtszunahme beobachtet und doch eine Steigerung der Schönheit. Offenbar kommt auch eine bestimmte molekulare Constitution mit in Betracht. Das ergibt sich auch aus der Erscheinung, daß die Mennige an Feuer verliert, wenn man sie wiederholt durch ein Sieb treibt; auch bei dieser Behandlung wird die Farbe weniger schön, ohne daß eine Gewichtsabnahme constatirt werden könnte. — Die Gesamtzunahme des Massicot an Gewicht während der Mennigbildung beträgt etwa 2 Proc. — Je reiner das Massicot angewandt wird, um so schneller ist die Farbenbildung beendet; unreines Massicot verlangt 20, reines Massicot nur 15 bis 18 Stunden, um eine schöne feurige Mennige zu liefern. Verf. construirte einen Muffelofen zum Großbetrieb der Mennigfabrikation, bei dem die Temperatur leicht regulirt werden und in dem man in 24 Stunden vier Tonnen Mennige darstellen kann.

Die Fabrikation von *Eisenmennig* (1) führt die Firma Schloer und Leroux zu *Hellziehen* so aus, daß sie die sehr eisenhaltigen Stufferze der dortigen Gegend in einem Flammofen erhitzt, bis die Erze ein röthlichblaues Ansehen erhalten haben. Sodann werden die Gesteine unter Wasser gepocht und geschlämmt, der Schlamm getrocknet, endlich mehlfein gepulvert. — Oder die Erze werden roh gepulvert, dann in eisernen Cylindern geglüht und schließlich ganz fein gemahlen.

**Schwefelcadmium.**

E. Schering (2) giebt an, daß das *Schwefelcadmium*

(1) Dingl. pol. J. 202, 304; Bull. soc. chim. [2] 18, 365. —

(2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 20, 553.

viel benutzt wird zum *Färben der Seife*. Man reibt Schwefelcadmium mit Oel sorgfältig an und setzt es dann der Seifenmasse unter fortwährendem Umrühren zu. Es wird zu dem Zwecke ein orangegelbes und ein citronengelbes Cadmiumsulfuret dargestellt.

M. Alsberg (1) spricht über die Darstellung von *Zinnober* nach Martin's Verfahren (Schütteln von Quecksilber, Schwefel und Schwefelkalium). Bei dem Proceß wird zuerst die schwarze amorphe Modification des Schwefelquecksilbers gebildet und diese geht dann in die rothe krystallinische über, indem das Schwefelalkali bei Gegenwart von freiem Aetzkali das schwarze Schwefelquecksilber auflöst und krystallinisch abscheidet. Dieser Proceß wird durch Wärme sehr befördert. Das Gemisch selbst erhitzt sich beim Schütteln beträchtlich, so daß geschlossene Gefäße zuweilen heftig explodiren. Nach Messungen von J. P. Cooke besitzen die künstlichen Zinnoberkrystalle die Gestalt von Rhomboëdern mit einem Winkel von  $92^{\circ} 36'$ . — Die Farbe des Zinnobers ist um so schöner, je größer die Krystalle sind. Das Dunkelwerden des Zinnobers ist höchst wahrscheinlich die Folge von der Bildung eines Quecksilbersulfurs; es tritt am leichtesten ein bei Gegenwart von Spuren von freiem Quecksilber, kann aber auch beobachtet werden, wenn Wasser von der Oberfläche des Zinnobers verflüchtigt wird. — Sehr störend ist es, wenn das Quecksilber, in Tröpfchen vertheilt, sich mit einer dünnen Schicht von Schwefelquecksilber überzieht. Dann hört bald die weitere Bildung von Sulfuret auf. Solche Quecksilberkügelchen lösen sich auch nicht in verdünnter Salpetersäure. Concentrirte heiße Salzsäure zerstört das Schwefelquecksilber leicht. — Erst seit wenigen Jahren wird in Amerika Zinnober fabricirt, schon jetzt aber erreicht die jährliche Production einen Werth von 500000 D.

(1) Aus Am. Chemist in Chem. News 33, 73.

Explosive  
Körper,  
Baudwanz  
ren.

F. A. Abel (1) gab in einer Reihe von Vorträgen vor der englischen Gesellschaft in Edinburg eine sehr interessante Zusammenstellung über die *neuesten Untersuchungen und Verwendungen explodirender Substanzen*.

Berthelot veröffentlichte Seine schon früher (2) erwähnten Untersuchungen über die Kraft explodirender Substanzen in einer Brochüre unter dem Titel „sur la force de la poudre et des matières explosives“. Eine Zusammenstellung der Hauptresultate giebt Er in einer Abhandlung (3), in welcher Er die Kraft der explodirenden festen und flüssigen Substanzen mit der von explodirenden Gasgemischen vergleicht. Die Anzahl der Calorien, welche die explodirenden Gase im Moment ihrer Verbrennung entwickeln, ist bedeutend gröfser als die von Pulver, Nitroglycerin u. s. w., aber der Druck, den die Gase dabei auf die Wände des Gefäßes ausüben, ist viel kleiner als bei festen und flüssigen Körpern.

Salpeter und  
Natrium-  
acetat.

H. Violette (4) hat beobachtet, dafs ein geschmolzenes Gemisch von *Salpeter* und *Natriumacetat* bei 350° heftig explodirt und dafs diese Erscheinung schon bei niederer Temperatur eintritt, wenn man irgend welche brennbare Substanz, wie Holz, Baumwolle u. s. w. in das geschmolzene Salzgemisch einträgt. Gleiche Theile von vorher geschmolzenem Salpeter und durch Schmelzen entwässertem Natriumacetat explodiren am heftigsten. Das Gemisch von Kalisalpeter mit Natriumacetat ist weniger hygroskopisch als wenn man Natronsalpeter anwendet. Eine Patrone, die mit dem Gemisch gefüllt war, konnte durch eine Zündpille zur Explosion gebracht werden, durch glühendes Eisen wird die Entzündung nicht herbeigeführt.

(1) Chem. News 24, 93, 101, 126, 136, 150; Am. Chemist [2] 2, 182; Monit. scientif. [3] 1, 662 u. 725. — (2) Jahresber. f. 1870, 1126. — (3) Ann. chim. phys. [4] 22, 180; Compt. rend. 72, 165; Chem. News 22, 181; Monit. scientif. [3] 1, 90. — (4) Ann. chim. phys. [4] 22, 306.

Eine Mischung von 75 Th. Salpeter, 12.50 Th. Schwefel und 25 Th. Natriumacetat zeigte sich in seinen Wirkungen vorzüglicher, als das gewöhnliche Schießpulver. Die Mischung ließ sich körnen, wie das gewöhnliche Pulver. Namentlich mit Schießpulver gemischt hat die neue Explosivmasse vielleicht eine Bedeutung.

P. Guyot (1) beobachtete, daß die Verbindung, welche man durch Einwirkung von Brom auf Schwefelblumen erhält ( $SBr_2$ ), durch wässeriges Ammoniak zersetzt wird unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Löst man den Bromschwefel in Schwefelkohlenstoff oder Petroleum, so wird bei der Zersetzung durch Ammoniak die Temperatur so hoch, daß das Lösungsmittel zum Sieden kommt. Fügt man vor dem Zusatz von Ammoniak ein Stückchen Phosphor zu dem Gemisch, so findet bei der Zersetzung Entzündung statt; dieses Gemisch bezeichnet Guyot als *flüssiges Feuer*.

Flüssiges  
Feuer.

G. Wharton Simpson (2) erwähnt, daß in ähnlicher Weise, wie Vogel ein reines Pyroxylin darstellt, indem Er dasselbe durch Wasser aus seinen Lösungen fällt, de la Haye schon längst reines Collodium sich erzeugte, indem Er dasselbe mit Wasser schüttelte und so die in Wasser löslichen Bestandtheile der Schießbaumwolle entfernte. — Simpson giebt noch an, daß in neuerer Zeit in Amerika Gegenstände aus einem Stoffe fabricirt würden, den man *Xylonit* nenne. Derselbe bestehe aus einer Lösung von Pyroxylin in einem Gemisch von auf 300° F. erhitzten trocknenden vegetabilischen Oels mit der Hälfte seines Gewichts Campher. Dieses Gemisch löst in heißem Zustande Pyroxylin leicht auf, es entsteht eine plastische Masse, die sich leicht formen läßt und die nach dem Trocknen gelblich gefärbt und halb durchsichtig ist.

Pyroxylin,  
Xylonit.

(1) Compt. rend. 72, 685; Zeitschr. Chem. 1871, 851. — (2) Am. Chemist [2] 1, 332.



Schiefsbaum-  
wolle.

L. Bleekrode (1) machte die Beobachtung, daß beim Entzünden von *Schiefsbaumwolle*, die mit Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol u. s. w. getränkt ist, nur diese Flüssigkeiten abbrennen und die Schiefsbaumwolle mitten in der Flamme den Anblick einer schmelzenden Schneemasse darbietet, ohne zu explodiren. Abel erklärt diese Erscheinung in folgender Weise: Wenn die bei der Einwirkung der Hitze auf Schiefsbaumwolle entwickelten Gase verhindert werden, den brennenden Theil der Wolle zu umgeben, so wird dadurch ihre Entzündung gehindert; die Wolle verbrennt bei der hohen Temperatur der Flamme vollständig, aber ohne daß die Zersetzungsproducte sich entzünden, die Schiefsbaumwolle erleidet in der Flamme gleichsam eine trockene Destillation. Durch die fortwährende rasche Fortführung der Zersetzungsproducte der Wolle, durch die dadurch bewirkte Abkühlung wird natürlich die Verbrennung der Wolle wesentlich verlangsamt. Verbrennt man die wie oben geschildert angefeuchtete Baumwolle in einem auf beiden Seiten offenen Glasrohr, so können einige von den Destillationsproducten, namentlich salpetrige Säure, aufgefangen und erkannt werden. Ein Stück Phosphor schmilzt und siedet in der brennenden angefeuchteten Schiefsbaumwolle, ohne selbst zu verbrennen. Diese Erscheinungen sind wichtig für die Lagerung der Schiefsbaumwolle.

Abel (2) hat Sein Verfahren zur Herstellung von *comprimirter Schiefsbaumwolle* in folgender Weise beschrieben. Jede Art von Baumwollenabfall, wenn er nur rein und trocken ist, kann benutzt werden. Die sorgfältig getrocknete Baumwolle wird in ein Gemisch von 1 Th. Salpetersäure (1.5 spec. Gew.) und 3 Th. Schwefelsäure (1.85 spec. Gew.), welches vollständig erkaltet ist, ein-

(1) Phil. Mag. [4] 41, 39; N. Arch. ph. nat. 40, 277; Chem. Centr. 1871, 225. — (2) Chem. News 34, 141; Chem. Centr. 1871, 764; Dingl. pol. J. 303, 374.

getaucht und 24 Stunden mit der ungefähr 10-fachen Menge ihres Gewichts von diesem Gemische in Berührung gelassen. Dann wird in einem Centrifugalapparat die Säure abgeschleudert und darauf mit Wasser in der Weise gewaschen, daß kleine Mengen der Schiefsbaumwolle in große Mengen Wasser gebracht werden; unter diesen Verhältnissen findet keine Erwärmung statt und übt die Salpetersäure keine schädliche Wirkung aus. Dieses Waschen wird noch zwei Mal wiederholt, zwischendurch immer das Wasser im Centrifugalapparat entfernt. Sodann kommt die Schiefsbaumwolle in einen Holländer, in dem sie wie die Papiermasse zerkleinert wird. Von hier kommt der Brei in eine „poaching“-Maschine, in der die Schiefsbaumwolle in heißem Wasser umhergeschlagen wird, bis sie absolut rein ist. Durch hydraulische Pressen werden dann aus dem Brei cylindrische oder andere Stücke geformt von dem spec. Gewicht des Wassers. Auf heißen Platten werden diese Stücke schließlich getrocknet. So bereitete Schiefsbaumwolle zeichnet sich vor allen anderen aus durch Dichtigkeit, Gleichmäßigkeit, Haltbarkeit und Sicherheit. Sie brennt mit Explosion nur durch die Wirkung einer Detonation, z. B. durch Knallquecksilber; durch directes Erhitzen explodirt sie nur, wenn sie dicht eingeschlossen ist. In der „Patent-Safety-Gun-Cotton-Factory“ in Stowmarket (Suffolk) werden wöchentlich 8 bis 10 Tonnen solcher Schiefsbaumwolle dargestellt. Die englische Regierung richtet auch Fabriken für militärische Zwecke ein.

P. Champion (1) macht Mittheilungen über die *Darstellung des Nitroglycerins im Großen und seine Eigenschaften*. 380 g Glycerin (31° B.), 1000 g rauchende Salpetersäure (50° B.) und 2000 g Schwefelsäure werden so gemischt, daß auf je 100 g des Säuregemisches die ent-

(1) Compt. rend. 73, 42; Zeitschr. Chem. 1871, 850; Bull. soc. chim. [2] 18, 869; Dingl. pol. J. 203, 869.

Nitroglycerin,  
Dynamit.

sprechende Menge Glycerin langsam eingegossen wurde. Darauf rührt man das Ganze mit einem Glasstabe etwa 10 Secunden lang um und gießt dann das Gemisch in viel Wasser. Das abgelagerte Nitroglycerin wird mit kaltem Wasser, nachher mit saurem Natriumcarbonat oder Calciumcarbonat von überschüssiger Säure befreit, endlich über Chlorcalcium (krystallisirtes) oder Schwefelsäure oder Erwärmen auf 30 bis 40° getrocknet. Das so erhaltene Nitroglycerin ist eine ölige, farblose, geruchlose Flüssigkeit von 1.60 spec. Gew. Der Anfangs süßliche Geschmack wird später brennend. Das Arbeiten mit Nitroglycerin erzeugt Kopfschmerz und Uebelkeit, eine Wirkung, gegen die der Organismus nach einigen Tagen unempfindlich ist. In Wasser unlöslich, löst sich Nitroglycerin sehr leicht in Aether, in Alkohol reichlich erst bei 50° C. Schon unter 100° verflüchtigt es sich etwas. Nach Lorm besitzt der Dampf bei 15° eine Tension von 15 mm, bei 87° von 27 mm, bei 100° von 30 mm Quecksilberdruck. In reinem Zustande zersetzt es sich nicht freiwillig. Eine Kälte von — 15° reicht nicht aus, um das Nitroglycerin zum Krystallisiren zu bringen, anhaltende Wirkung einer Kälte von — 20° bewirkt aber Festwerden. Concentrirte Säuren, namentlich Königswasser, zersetzen das Nitroglycerin leicht. Bei 185° verflüchtigt sich die Substanz unter Aufkochen und Verbreitung rother Dämpfe, selbst bei 241° findet die Detonation nur selten statt, erst bei 257° wird sie heftig. Bei Dunkelrothgluth nimmt die Flüssigkeit den sphäroidalen Zustand an und verflüchtigt sich ohne Detonation. Elektrizität ist ohne Wirkung.

Derselbe (1) bespricht die Anwendbarkeit von *Dynamit-Patronen* zum Zerkleinern von grossen Eisenmassen.

(1) Compt. rend. 72, 770; Dingl. pol. J. 202, 471; Monit. scientif. [3] 1, 91.

Barbe (1) berichtet über die Verwendung des *Dy-*<sup>Nitroglycerin  
Dynamit.</sup>*namits* während der Belagerung von Paris. Die damals in *Paulille* bei *Pont-Vendres* im Departement der Ost-Pyrenäen errichtete Dynamitfabrik ist jetzt ein rein technisches Etablissement geworden, welches monatlich 15000 kg des Sprengmittels liefert. Namentlich in wasserführenden Gesteinen wird Dynamit dem gewöhnlichen Sprengpulver vorgezogen.

P. Guyot (2) macht auf die Gefahr aufmerksam, die die Verwendung von durchlässigem Papier zum Einhüllen von *Dynamitpatronen* mit sich bringe. Es sind ihm Patronen vorgekommen, deren Hülle vom Nitroglycerin so durchtränkt war, daß auch die Kiste, in der die Patronen verpackt waren, von Nitroglycerin benäht erschien. Sein Vorschlag, eine gegen Nitroglycerin dichte Hülle der Dynamitpatronen zu verwenden, findet jetzt nach einer Mittheilung des Directors der Dynamitfabrik in *Paulille*, A. Hoffer (3), in Frankreich Anwendung, wo man zuerst schlechtes Papier, jetzt ein gutes Pergament zu dem angegebenen Zwecke verwendet.

L. L'Hôte (4) bringt explodirende Substanzen, zum <sup>Untersuchung  
explosiver  
Körper.</sup> Zweck der Analyse der Zersetzungsgase, mit Knallgas in das Mitscherlich'sche Eudiometer und entzündet dann durch einen elektrischen Funken. In dieser Weise fand Er, daß 1 g *Nitroglycerin* bei 0° und 760 mm Luftdruck 284 cbcm Gas liefert, welches besteht aus : 45.72 Proc. Kohlensäure, 20.36 Proc. Stickoxyd und 33.92 Proc. Stickstoff. — Aehnlich untersuchte Er die Zersetzungsproducte vom pikrinsauren Kalium. Er konnte 20 bis 25 mg dieses Salzes in der angedeuteten Weise verpuffen. Das dabei

(1) Compt. rend. 73, 1045; Ann. chim. phys. [4] 23, 300; Dingl. pol. J. 202, 542. — (2) Compt. rend. 73, 688; Dingl. pol. J. 202, 468. — (3) Compt. rend. 73, 206; Dingl. pol. J. 202, 469. — (4) Compt. rend. 73, 1013; Zeitschr. Chem. 1871, 477; Dingl. pol. J. 202, 540.

erhaltene Gas ist entzündlich und enthält nachweisbare Mengen von Cyan.

Aufbewah-  
rung von ex-  
plosiven Kör-  
pern.

Ph. Neumann (1) macht den Vorschlag, die bekannte Thatsache, daß Schießpulver, Knallsilber und andere explodirende Substanzen im luftleeren Raume verbrennen ohne Explosion, technisch so zu verwerthen, daß man die gefährlichen Operationen des Körnens und Mischens von Knallquecksilber im luftverdünnten Raume vornimmt. — Neumann fand auch, daß ein Gemisch von Kupfercyanür und Kaliumchlorat sich beliebig lange ohne Zersetzung aufbewahren läßt und daß dieses Gemisch als Füllung von Zündhütchen gute Wirkung äußert.

Schwedische  
Zündhölzer.

A. Kriwanek (2) untersuchte die *schwedischen Sicherheits-Zündhölzchen*. Die aus Linden- oder Pappelholz geschnittenen Holzstäbe sind mit einem Gemisch von Paraffin und Talg getränkt und dann mit einer Zündmasse versehen, welche sich am leichtesten (wenn auch nicht allein) auf der beigegebenen Reibfläche entzündet. Die Zusammensetzung dieser beiden Zündmassen fand der Verf. folgendermaßen:

|                      | Masse an den<br>Hölzchen | Masse an der<br>Reibfläche |
|----------------------|--------------------------|----------------------------|
| Glaspulver           | 8.77                     | —                          |
| Leim                 | 7.12                     | 8.65                       |
| Neutr. Kaliumchromat | 7.86                     | —                          |
| Kaliumchlorat        | 46.76                    | —                          |
| Eisenoxydhydrat      | 5.89                     | 8.19                       |
| Manganperoxyd        | 18.07                    | 18.06                      |
| Schwefel             | 7.41                     | —                          |
| Wasser               | 4.22                     | —                          |
| Schwefelantimon      | —                        | 50.34                      |
| Amorpher Phosphor    | —                        | 29.91                      |
|                      | 100.00                   | 100.15.                    |

(1) Dingl. pol. J. 202, 272. — (2) Aus Deutsche Industriezeitung 1871, Nr. 34; Dingl. pol. J. 202, 891; Bull. soc. chim. [2] 10, 370.

Ferd. Springmühl (1) bespricht die Verwendung des metallischen Natriums, namentlich als Sprengmittel. Er schlägt zum Sprengen Patronen vor, welche aus zwei durch ein engeres Rohr verbundenen Glaskugeln bestehen. Die beiden Kugeln sind von einander getrennt durch eine Schichte geschmolzenen und erkalteten Salzes, die sich in dem engen Rohre befindet. Die eine Kugel wird mit Wasser, die andere, nachdem die Luft in ihr verdünnt ist, mit fein zertheiltem Natrium gefüllt, beide Kugeln dann zugeschmolzen. Beim Gebrauch wird die Wasserkugel so gestellt, daß das Wasser das Salz allmählig löst und zu dem Natrium kommt. Unter Wasser kann man sprengen mit Patronen, die nur aus einer Kugel bestehen, in der das Natrium eingeschlossen ist durch eine Salzsichte im Halse der Kugel. — Die Glaskugeln kann man widerstandsfähiger machen durch Ueberziehen mit einem galvanischen Kupferniederschlag. — Zum Zünden von anderen Sprengmitteln und als Ersatz des Phosphors in Zündhölzern empfiehlt Springmühl das Natrium nicht, weil seine explosive Wirkung zu heftig ist und weil es durch Kautschuk und ähnliche Substanzen nie so vor der Luft geschützt werden kann, als Phosphor.

Natrium-  
sünder.

A. d. Reiche (2) bestätigt die Angaben von Springmühl, schlägt aber vor, die Glaspatronen mit Eisenhüllen zu umgeben oder direct eiserne Patronen zu benutzen, weil das Glas niemals das Maximum der Wirkung erreichen lasse; es werde zertrümmert, ehe das Natrium vollständig zur Zersetzung von Wasser benutzt wäre. — Andere Sprengmittel kann man nach Reiche sehr gut mit Natrium entzünden, wenn man nur genügend kleine Mengen des Metalles anwendet.

(1) Dingl. pol. J. 201, 54. — (2) Dingl. pol. J. 202, 538.

Buntfeuer.

J. N. Braunschweiger (1) giebt folgende Vorschriften für *Buntfeuer* :

|                      |                              |                    |                     |
|----------------------|------------------------------|--------------------|---------------------|
| <i>Rothfeuer</i> :   | 9 Th. Strontiumnitrat.       | <i>Grünfeuer</i> : | 9 Th. Baryumnitrat. |
|                      | 8 „ Schellack.               |                    | 8 „ Schellack.      |
|                      | 1½ „ Kaliumchlorat.          |                    | 1½ „ Kaliumchlorat. |
| <i>Blauf Feuer</i> : |                              |                    |                     |
|                      | 8 Th. Kupfer-Ammoniumsulfat. |                    |                     |
|                      | 6 „ Kaliumchlorat.           |                    |                     |
|                      | 1 „ Schellack.               |                    |                     |

Der Schellack braucht nur gröblich gepulvert zu sein. Die Dämpfe dieser Buntfeuer sind ganz unschädlich, so daß man sie im Zimmer abbrennen kann.

Mörtel,  
Thonwa-  
ren, Glas.  
Werthbestim-  
mung feuer-  
fester Thone.

C. Bischof (2) veröffentlichte eine längere Abhandlung über *theoretische Werthbestimmung der feuerfesten Thone*. Bei der Beurtheilung des pyrometrischen Werthes eines feuerfesten Thones aus der Analyse kommt es vorzüglich auf zwei Verhältnisse an, auf die Bestimmung der Menge Thonerde, die auf 1 Gewichtstheil Flußmittel kommt, und auf die Ermittlung der Menge Kieselsäure, die auf 1 Gewichtstheil Thonerde im Thon enthalten ist. Der Thon ist um so schwerer schmelzbar, je mehr Thonerde er auf 1 Gewichtstheil Flußmittel enthält und je geringer die Menge Kieselsäure ist, die auf 1 Gewichtstheil Thonerde kommt. In den Formeln, welche Bischof früher (3) für die Normalthone aufstellte, sind diese Zahlen enthalten. Man kann aus denselben einen sehr einfachen Ausdruck für den pyrometrischen Werth berechnen, wenn man mit der Zahl, welche angiebt, wie viel Kieselsäure auf 1 Gewichtstheil Thonerde vorhanden ist, dividirt in die Zahl,

(1) Dingl. pol. J. 201, 178. — (2) Dingl. pol. J. 200, 110 u. 289; Chem. Centr. 1871, 409 u. 427. — (3) Jahresber. f. 1870, 1141.

welche andeutet, wie viele Gewichtstheile von dem Gemisch aus Thonerde und Kieselsäure auf 1 Gewichtstheil Flußmittel in dem Thone enthalten ist. Die Normalthone ergeben so folgende Quotienten :

| I. Klasse :                                     | Formel                             | Feuerfestigkeit | Quotient |
|-------------------------------------------------|------------------------------------|-----------------|----------|
| Thon von <i>Saarau</i> , ausgesuchte Varietät . | $19.25 (Al_2O_3, 1.38 SiO_2) + RO$ | 100             | 18.95    |
| Durchschnittsprobe von <i>Saarau</i> . . .      | $16.39 (Al_2O_3, 1.69 SiO_2) + RO$ | 100             | 9.70     |
| II. Klasse :                                    |                                    |                 |          |
| Kaolin von <i>Zettlitz</i> .                    | $12.82 (Al_2O_3, 1.35 SiO_2) + RO$ | 70-60           | 9.49     |
| III. Klasse :                                   |                                    |                 |          |
| Rohkaolin von <i>Saarau</i> .                   | $14.15 (Al_2O_3, 5.01 SiO_2) + RO$ | 50              | 2.82     |
| Belgischer Thon von <i>Andennes</i> . . .       | $6.86 (Al_2O_3, 1.63 SiO_2) + RO$  | 50              | 4.21     |
| IV. Klasse :                                    |                                    |                 |          |
| Thon von <i>Mühlheim</i> .                      | $5.96 (Al_2O_3, 1.51 SiO_2) + RO$  | 45              | 3.95     |
| V. Klasse :                                     |                                    |                 |          |
| <i>Grünstädter</i> Hafenerde .                  | $3.65 (Al_2O_3, 1.54 SiO_2) + RO$  | 30              | 2.37     |
| VI. Klasse :                                    |                                    |                 |          |
| Thon vom <i>Mönchsberg</i> bei Cassel . . .     | $4.41 (Al_2O_3, 2.37 SiO_2) + RO$  | 20              | 1.86     |
| VII. Klasse :                                   |                                    |                 |          |
| Thon von <i>Niederpleis</i> an der Sieg . . .   | $3.89 (Al_2O_3, 2.37 SiO_2) + RO$  | 10              | 1.06.    |

Aus dieser Zusammenstellung ergeben sich folgende Resultate : 1) Die Quotienten werden mit abnehmender Feuerfestigkeit der Thone kleiner und zwar sind die Differenzen im Quotienten groß bei geringen Schwankungen in großer Schwerschmelzbarkeit. 2) Der Rohkaolin von *Saarau* in der III. Klasse macht eine auffallende Ausnahme. Directe Versuche zeigten indess dem Verfasser, daß der *Saarauer* Thon, wenn er zu einem unfehlbaren Pulver verrieben war, leichter schmelzbar ist, als der in der IV. Klasse aufgeführte Thon von *Mühlheim*, daß er also nur durch seinen Gehalt an groben Quarzkörnern schwerer



Werthbestimmung feuerfester Thone.

schmelzbar erschien. 3) Auffallend ist noch die Erscheinung, daß die Durchschnittsprobe des *Saarauer* Thones (Klasse I) und der Thon von *Zettlitz* (Klasse II) in ihrem Quotienten einander so nahe stehen, obgleich sie in ihrer Feuerfestigkeit wesentlich von einander abweichen. Aber auch hier ist der Aggregatzustand der Grund der Erscheinung; der Kaolin von Zettlitz stellt ein ungemein zartes Pulver dar, welches den erweichenden Einflüssen einer hohen Temperatur leichter folgt, als der feste steinartige Thon von Saarau. — Die früher von *Richters* angegebene Zusammensetzung von Normalthonen, deren Schmelzbarkeit Er durch Titration mit Thonerde bestimmte (1), benutzte *Bischof* auch zur Bestätigung Seiner Angabe, daß der oben erwähnte Quotient der kürzeste und zweckmäßigste Ausdruck für den pyrometrischen Werth eines Thones sei.

Bei den obigen Betrachtungen ist das Verhältniß zwischen Kieselsäure und Flussmittel unbeachtet gelassen. *Bischof* zeigt, daß dieses Verhältniß keine sicheren Anhaltspunkte für die Beurtheilung des pyrometrischen Werthes eines Thones gebe. In demselben Kohlenflötze bei Saarbrücken kommen in den Gruben von *Wellesweiler* (a) und von *Duttweiler* (b) zwei Thonsorten vor, die beide unverkennbar von derselben Art sind, beide den Habitus der Schieferthone besitzen, von denen aber die erste reiner ist als die zweite. Die Thonsorte a ist wesentlich schwerer schmelzbar, als b. Die Analysen führten zu den Formeln für a :  $10.78 (\text{Al}_2\text{O}_3, 1.61 \text{SiO}_2) + \text{RO}$ , für b :  $2.67 (\text{Al}_2\text{O}_3, 2.67 \text{SiO}_2) + \text{RO}$ . Daraus berechnet sich für a der Quotient 6.70, für b der Quotient 1. Die größere Schmelzbarkeit ist also für den Thon b leicht verständlich. Zugleich ist das Verhältniß von Kieselsäure zu Flussmittel bei a 17.36 : 1 und bei b 7.13 : 1. Bei den zwei Thonen von Saarau, die oben als in die I. Klasse gehörig auf-

(1) Jahresber. f. 1869, 1074.

geführt sind, ist das Verhältniß von Flußmittel zu Kieselsäure bei dem leichter schmelzbaren wie 1 : 27·70, bei dem mehr feuerfesten wie 1 : 26·57. Endlich zwei Thone, welche der Verf. früher analysirte und welche aus der Gegend von *Namur* stammen, besitzen die Formeln  $12·28 (Al_2O_3, 2·25 SiO_2) + RO$  und  $7·18 (Al_2O_3, 2·51 SiO_2) + RO$ . Für ersteren berechnet sich der Quotient 5·46, für letzteren 2·86. Das Verhältniß von Flußmittel zu Kieselsäure ist bei dem besseren Thon 1 : 27·63, bei dem leichter flüssigen 1 : 18·02. Während somit bei dem Thon von *Saarbrücken* mit der Schwerschmelzbarkeit das Verhältniß von Flußmittel zu Kieselsäure wuchs, während Aehnliches bei dem Thon von *Namur* beobachtet wurde, findet das Entgegengesetzte bei dem Thone von *Saarau* statt; trotz der größeren Schwerschmelzbarkeit enthält der beste Thon auf dieselbe Menge Flußmittel weniger Kieselsäure als der leichter schmelzbare. Aus diesen Betrachtungen folgt, daß die Bestimmung der Mengen, welche ein Thon von Kieselsäure und Flußmitteln enthält, von großer Wichtigkeit für die pyrometrische Werthbestimmung eines Thones ist, daß aber das Verhältniß von Kieselsäure zu Flußmittel keine sicheren Anhaltspunkte bei der Beurtheilung der Feuerfestigkeit des Thones giebt. Man darf nie vergessen, daß man es bei den feuerfesten Thonen mit Doppelverbindungen zu thun hat, deren Beurtheilung durch einseitige Berücksichtigung des Verhältnisses von Kieselsäure zu Flußmittel ohne Rücksichtnahme auf die Thonerde nie richtig sein kann. Evident beweist der Verf. das durch einige Versuche über Schmelzbarkeit von Gemischen von 100 Th. Kieselsäure mit 1, 2 und 4 Th. Thonerde und von 100 Th. Kieselsäure mit 1, 2 und 4 Th. Magnesia. Von diesen Gemischen ist das mit 4 Thonerde auf 100 Kieselsäure am leichtesten schmelzbar; so großen Mengen von Kieselsäure gegenüber ist Thonerde ein besseres Flußmittel, als die Magnesia. Abgesehen von der Unsicherheit in der Beurtheilung der Feuerfestigkeit eines Thones, wenn

Werthbestimmung feuerfester Thone.

Werthbestimmung feuerfester Thone.

man nur auf das Verhältniß von Kieselsäure zu Flußmittel Rücksicht nehmen wollte, ist die Beachtung dieses Verhältnisses ganz überflüssig; das Verhältniß von Thonerde zu Kieselsäure und von Thonerde zu Flußmittel reicht vollständig aus, um ein sicheres Urtheil über den pyrometrischen Werth eines Thones zu ermöglichen. — Natürlich setzen aber diese Betrachtungen voraus, daß bei den Analysen mit aller nur erreichbaren Genauigkeit verfahren wird.

C. Bischof (1) untersuchte den bei *Strehlen* in Schlesien gefundenen *Kaolin* auf seinen pyrometrischen Werth. Der Kaolin wurde analysirt, nachdem er aufs Sorgfältigste von fremden Beimengungen durch Schlämmen befreit war. Nach der Analyse gehört der untersuchte Kaolin zu den auf primärer Lagerstätte gefundenen. In pyrometrischer Beziehung verhält sich der Kaolin von *Strehlen* aber abweichend von den ähnlich zusammengesetzten feuerfesten Thonen; es wird die leichtere Schmelzbarkeit hervorgebracht durch Beimengungen von Glimmer, die durch Schlämmen, namentlich im Großen, nicht ganz zu beseitigen sind.

Chinesisches Porcellanthon.

F. v. Richthofen (2) publicirt Mittheilungen über das Material, welches die Chinesen bei ihrer Porcellanmanufactur in King-te-tschin verwenden. Hiernach sind es Zwischenlager eines Thonschiefers, die, ursprünglich grünlich, Jade-ähnlich und von Feldspathhärte, gemahlen und gesiebt eine weiße Erde darstellen, welche in Backsteinform in den Handel kommt. Man unterscheidet zwei äußerlich sehr ähnliche Sorten: „Kao-ling“ (hoher Bergrücken, nach einer früheren jetzt nicht mehr ergiebigen Localität) als die bessere und „Pe-tun-tse“ (weißer Thon) als zweite Qualität.

(1) Dingl. pol. J. 1888, 307. — (2) Sill. Am. J. [3] 1, 179; Petermann's geograph. Mitth. 1871, 276.

C. Bischof (1) spricht über die *Verbesserung der Thone für Glashäfen*. Die für die neueren Gasschmelzöfen nöthigen sehr feuerfesten Thone lassen sich aus dem gewöhnlichen Material gewinnen, wenn man durch sorgfältige Aufbereitung des Thones den plastischen Theil der Hafenmasse verbessert, oder wenn man in der Auswahl der Chamotte vorsichtiger ist. In letzter Beziehung weist Verf. darauf hin, daß sehr stark gebrannte Chamotte der weniger stark erhitzten vorzuziehen sei. Je stärker die Chamotte gebrannt ist, um so mehr plastischen Thon kann man derselben zusetzen. Man kann das Gemenge aber auch dadurch leicht bearbeitbar machen, daß man die Chamotte feinkörnig anwendet, sowohl den Sand, als das mehlfeine Pulver derselben innig mit dem Thone mischt. Immer ist es rathsam, durch rationelle Versuche die Verwendbarkeit eines solchen Gemisches für den bestimmten Zweck zu controliren.

A. Hirschberg (2) empfiehlt zur *Unschädlichmachung von Kalk im Thon* die Behandlung von kalkhaltigem Thon mit Borax. Während Steine, die aus kalkhaltigem Thone ohne Zusatz von Borax hergestellt wurden, an der Luft durch Anziehung des Wassers durch den Kalk zerfielen, widerstanden Steine, die aus demselben Thone hergestellt waren, aber unter Benutzung einer Boraxlösung zum Anfeuchten des Thones bei dem Formen, dem Einflusse der Witterung vortrefflich.

V. Wartha (3) macht darauf aufmerksam, daß man als Zusatz zu hydraulischem Cement nur Kalk anwenden darf, der beim Löschen rasch einen fetten Brei bildet. Er mischte Roman-Cement mit kieselsäurereichem Kalk und fand, daß das Gemisch nach dem Anmachen mit Wasser und Abbinden anfang zu treiben und rissig wurde, während

Verbesserung  
von Thon.

Kalk für hy-  
draulischen  
Mörtel.

(1) Dingl. pol. J. 200, 393. — (2) Arch. Pharm. [2] 140, 196; Chem. Centr. 1871, 512. — (3) Dingl. pol. J. 202, 527.

derselbe Roman-Cement mit reinem Kalk und Wasser angemacht unter allerdings sehr starker Erwärmung rasch abband und dann ohne Risse zu bekommen erhärtete. Der Grund liegt offenbar darin, daß der Kieselsäure enthaltende Kalk sich mit Wasser so langsam löst, daß er erst nach dem Abbinden des Cementes mit Wasser sich verbindet und dann das Gefüge der erhärtenden Masse lockert.

Fr. Schott (1) suchte durch experimentelle Untersuchung die Bildung des 1854 von H. Y. D. Scott erfundenen Cementes und die Bedingungen für seine hydraulischen Eigenschaften aufzuklären. Der Scott'sche Cement wird gewonnen, indem auf der durchbrochenen Sohle eines Ofens Aetzkalk zum Glühen gebracht wird, während unterhalb dieser Sohle bei möglichst geschlossenen Zügen Schwefel brennt, dessen Verbrennungsproducte also durch den glühenden Kalk ziehen müssen. Schott stellte sich zuerst ein ähnliches Product her, indem Er gebrannten Marmor in einem böhmischen Rohr zu Rothgluth erhitze und dann über die Kalkschichte einen Luftstrom sog., während in dem offenen Ende des Rohres Stückchen von Schwefel verbrannt wurden. Das so gewonnene Product besaß allerdings die Eigenschaften des Scott'schen Cementes, enthielt aber freien, durch Schwefelkohlenstoff ausziehbaren Schwefel. Bei Wiederholung des Versuches in der Weise, daß die Dämpfe des verbrennenden Schwefels durch eine Asbestschichte zu dem Kalk strömen mußten, wurde freilich jener Fehler umgangen, aber das erhaltene Product war zu ungleichmäßig, es zeigte der dem Schwefel näher gelegene Theil des Kalkes viel größere Hydraulicität als der am anderen Ende der Röhre. Es zeigte sich, daß die Bildung des Scott'schen Cementes eine vollständige Sättigung des Kalks mit den Verbrennungs-

(1) Dingl. pol. J. 202, 52; Bull. soc. chim. [2] 16, 860.

producten des Schwefels voraussetze. Schott wandte dazu reine schweflige Säure an. In einem böhmischen Rohr war der Kalk bis gerade zum beginnenden Glühen erhitzt. Sobald der Strom von schwefliger Säure den Kalk traf, erglühete der letztere stark, eine Feuererscheinung durchzog die Röhre. Während dieses Processes fand eine vollständige Absorption des Gases statt. Der Kalk zeigte, nachdem er im Strom von schwefliger Säure erkaltet war, seine weiße Farbe unverändert, aber er war hart geworden, löschte sich mit Wasser nicht, erhärtete aber unter Wasser. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure und Verdünnen mit Wasser erhielt man eine klare Lösung, eben so durch Kochen mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium, wobei Ammoniak und Schwefelammonium entwich. In verdünnter Salzsäure löste sich die Masse unter Abscheidung von Schwefel. — Glühender Kalk ist im Stande schweflige Säure zu absorbiren, ein permanentes Gas wird bei der Reaction nicht gebildet. Kalk verhält sich also gegen trockene schweflige Säure wie gegen das trockene Kohlensäureanhydrid. — Die chemischen Analysen von Producten der Einwirkung der schwefligen Säure auf glühenden Kalk bei verschiedenen Temperaturen ergaben, daß dieselben Gemische seien von Kalk, Kalksulfat, Kalksulfit und Schwefelcalcium, und zwar enthielten die Massen 24.69 bis 30.65 Proc. Schwefelsäure, 66.32 bis 53.70 Proc. Kalk, 2.41 bis 2.09 Proc. Kalksulfit und 6.58 bis 13.56 Proc. Einfach-Schwefelcalcium. Es fragte sich, ob diese in ihrer Zusammensetzung schwankenden Gemische nicht einfache Zersetzungsproducte vom schwefligsauren Kalk seien, verschieden je nach der Zersetzungstemperatur. Die für die Zersetzung des schwefligsauren Kalks beim Glühen allgemein angenommene Gleichung:  $4 \text{CaO} \cdot \text{SO}_2 = 3 \text{CaO} \cdot \text{SO}_2 + \text{CaS}$  wurde dabei nicht überall bestätigt gefunden. Als schwefligsaurer Kalk, durch Sättigung von kohlensaurem Kalk durch schweflige Säure bei Gegenwart von Wasser dargestellt, geglüht wurde, zeigte die Masse bei verschiedenen Tem-

Scott's  
Cement.

peraturen sehr verschiedene Zusammensetzung und Eigenschaften. Bei möglichst hoher Temperatur (Hellrothgluth) geglüht sinterte das Kalksulfid zusammen und gab eine mit Wasser erhärtende Masse von der Zusammensetzung: Schwefelsäure 26.40 Proc., Kalk 69.45 Proc., schwefligs. Kalk 1.67 Proc. und Schwefelcalcium 2.48 Proc. War aber die Temperatur nicht so hoch getrieben, so hinterblieb eine locker zusammengebackene Masse, die sich gegen Wasser wie todtgebrannter Gyps verhielt und 49.78 Proc. Schwefelsäure, 34.58 Proc. Kalk, 1.08 Proc. schwefligs. Kalk und 14.56 Proc. Schwefelcalcium enthielt. Nur die Zusammensetzung dieser letzten Masse entspricht der obigen Reaktionsgleichung. Der Scott'sche Cement verhält sich somit genau wie die durch heftiges Glühen von schwefligsaurem Kalk erhaltene Masse. Directe Versuche zeigten, daß in der That bei der Bildung des Cements die Entstehung und Zersetzung des schwefligsauren Kalks zu verfolgen ist. Als flüchtige Körper giebt der schwefligsaure Kalk beim Glühen schweflige Säure und Schwefelsäure ab. Die Erscheinung, daß der Gehalt an Schwefelcalcium von mehr als 14 Proc. auf beinahe 2 Proc. fallen konnte, ohne daß der Cement seine hydraulischen Eigenschaften verlor, liefs es wahrscheinlich erscheinen, daß das Schwefelcalcium gar keine hydraulischen Wirkungen auf das Gemisch ausübe; eben so liefs die geringe Menge von schwefligsaurem Kalk sich vernachlässigen, es blieb dann nur ein Gemenge von Kalk und gebranntem Gyps übrig. In der That wurde beobachtet, daß geglühte Gemische von Kalk und Gyps stark hydraulisch seien, wenn die Glühtemperatur wenigstens Hellrothgluth war. Versuche, bei denen 100 Th. gebrannter Gyps mit 5, 10, 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85, 100 und 125 Th. Kalk gemischt auf die richtige Temperatur erhitzt wurden ergaben, daß die Gemenge von 100 Th. gebranntem Gyps und 35 bis 45 Th. Kalk am leichtesten schmelzbar waren; sie schmolzen zu einer ausgiefsbaren Flüssigkeit zusammen, während die anderen nur sinterten. Am leichtesten schmolz

ein Gemisch von gleichen Molekülen Gyps und Kalk (100 Th. Gyps auf 41·2 Th. Kalk). Das Gemisch besaß vor dem Schmelzen das spec. Gew. 3·135, nach dem Schmelzen 3·317. Dieses geschmolzene Gemisch erhärtete mit Wasser angemacht besser, als alle übrigen. Bei dem Erhärten nimmt der Scott'sche Cement Wasser und zwar einen Theil, der schon unterhalb 250° C. auszutreiben ist, und einen Theil, der fester gebunden, erst bei Glühhitze entfernt werden kann. Die Gesamtmenge des Wassers ist größer, als die Summe von wasserfreiem Gyps und Kalk, die in dem Cement enthalten ist, verlangen würde. Von den oben erwähnten elf Gemischen nahm wieder das, welches gleiche Moleküle Gyps und Kalk enthielt, am meisten Wasser auf. Dabei zeigte sich aber, daß die Massen mit Wasser sehr verschieden hart wurden, daß sie zum Theil nachträglich vollständig wieder erweichten. Diese Erscheinung wurde bedingt durch die Korngröße des Cementpulvers. Das Gemisch mit den besten hydraulischen Eigenschaften (gleiche Moleküle Gyps und Kalk) erhärtete am besten, wenn es in Sandform angewendet wurde; dabei nahm es, wenn auf 10 g Cement 2·5 oder 5 oder 6 cbcm Wasser zum Anmachen benutzt wurden, 24·13 Proc. seines Gewichts an Wasser auf und besaß ein spec. Gew. von 2·899 (ohne Poren) oder 2·089 (mit Poren). Dasselbe Pulver, mehlfein angewandt, enthielt, als 10 g desselben mit 2·5 cbcm Wasser angemacht und nach dem Abbinden mit 150 cbcm Wasser übergossen waren, nach einem Monate 35·95 Proc. Wasser, besaß das spec. Gew. 1·909 (ohne Poren), 1·066 (mit Poren) und war schwach erhärtet. Bei dem letzten Versuche wurde genau so verfahren wie eben geschildert, nur wurden auf 10 g Cementpulver 6 cbcm Wasser zum Anmachen benutzt. Der dabei erhaltene Kuchen enthielt 41·16 Proc. Wasser, besaß ein spec. Gew. 1·675 (ohne Poren), 0·681 (mit Poren) und war ganz weich. Aus diesen Beobachtungen folgt, daß nicht nur die chemische Zusammensetzung, nicht nur die

Scott's  
Cement.



Scott's  
Cement.

Menge des angewandten Wassers, sondern auch namentlich die Korngröße des Cements auf die Erhärtung einwirkt. In den fein pulverisirten Massen fehlt während des Erhärtens der Raum, um das fort und fort gebildete Hydrat aufzunehmen, das Gefüge wird auseinander getrieben, gelockert; dagegen nehmen die gröberen Körner nur oberflächlich Wasser auf, nur auf ihrer Oberfläche bildet sich eine Schicht von Hydrat, sie genügt, die Körner zusammenzukitten und die Masse zum Erhärten zu bringen. Dieses Verhalten der verschieden gekörnten Massen zeigte sich besonders instructiv bei folgendem Versuche. Der Cement wurde zum Theil fein gepulvert, zum Theil nur grob gekörnt. Beide Formen wurden mit Wasser angemacht in an beiden Seiten offene Glasröhren gefüllt. Nach dem Anziehen wurden beide Proben in Wasser gehängt. Das grobkörnige Gemisch war ohne Volumvermehrung in 14 Tagen steinhart; das feinkörnige Gemisch dagegen sprengte in Zeit von 4 Tagen die Glasröhre in 2 bis 6 mm breite Längstreifen, die Masse war aber auch hier fest geworden. Man kann also auch aus dem feinkörnigen Cement gut erhärteten Mörtel erhalten, wenn man ihn unter Druck fest werden läßt. Auch erhärten die Mischungen gut, wenn man sie im Moment ihrer größten Härte, ehe sie anfangen zu erweichen, an die Luft bringt, vom Wasser trennt; die Erhärtung erfolgt dann unter Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft. — Für eigentliche Wasserbauten ist der Scott'sche Cement nicht zu benutzen, er wird von Wasser mit der Zeit aufgeweicht. Aber vorzüglich eignet er sich zur Stuckarbeit. Man könnte Gyps mit einer Lage Scott'schen Cements bedecken und ihm dadurch eine schönere Farbe, eine größere Festigkeit und Politurfähigkeit ertheilen.

Die Thatsache, daß selbst noch ein Gemisch von 100 Theilen gebranntem Gyps und 5 Theilen Kalk hydraulisch ist, ließ vermuthen, daß das wasserfreie *Kalksulfat an sich eine hydraulische Masse*

*bilde*. Schott (1) hat das bestätigt gefunden. Gyps, der so stark geglüht war, daß er einen Theil der Schwefelsäure verloren hatte, verhielt sich ganz wie Scott'scher Cement. Aber auch nicht so stark erhitzter Gyps war hydraulisch. Wenn Gyps bei einer Temperatur von 400 bis 500 entwässert wird, ist er hydraulisch. Der so genannte todtgebrannte Gyps ist also nur eine Modification desselben, die gegen Wasser sich träger verhält, die zur Wasseraufnahme längere Zeit bedarf. Die Langsamkeit der Wasseraufnahme durch den gebrannten Gyps steigt mit der Temperatur, bei der er gebrannt wurde. Je höher die Brenntemperatur ist, um so dichter ist auch das gebrannte Gut, um so mehr treten die hydraulischen Eigenschaften des Kalksulfats hervor. Auch *Anhydrit* nimmt Wasser auf, allerdings langsamer als gebrannter Gyps, erst nach 18 Stunden zieht er an; Anhydrit ist aber nicht hydraulisch. Der gebrannte Gyps hat das spec. Gew. 2.927, Anhydrit ist 2.960-mal so schwer als Wasser, der hydraulische Gyps aber besitzt das spec. Gew. 3.195. Setzt man dem Gyps noch Kalk zu, so bekommt man eine Schmelze von 3.317 spec. Gew., die Dichte wird also wesentlich durch den Kalkzusatz gesteigert und darin liegt die Hauptwirkung des Kalks in der Mischung für den Scott'schen Cement. Der erhärtete hydraulische Gyps verhält sich nach dem Entwässern bei 150° C. genau wie gewöhnlicher gebrannter Gyps. Hydraulischer Gyps nimmt beim Erhärten niemals so viel Wasser auf, als der krystallisirte Gyps enthalten müßte. — Zu Wasserbauten ist Gypsmörtel nicht zu benutzen, auch stark geglühter Gyps löst sich in Wasser auf. 1 g wasserfreier schwefelsaurer Kalk war gelöst nach 4 Tagen in 693 g Wasser, in 8 Tagen in 460 g, in 24 Tagen in 409 g Wasser.

Scott's  
Cement.

(1) Dingl. pol. J. 202, 355; Bull. soc. chim. [2] 16, 364.

Portland-  
cement.

Fr. Schott (1) stellte *Studien über den Portlandcement* an. Der Portlandcement besteht bekanntlich immer aus zwei Bestandtheilen, die sich durch die Feinheit des Kornes von einander unterscheiden. Die Analyse eines guten englischen Cements zeigte dem Verf., daß beide Theile von wesentlich gleicher chemischer Zusammensetzung sind. Sie verhalten sich verschieden gegen Wasser, die gröberen Körner erhärten viel schwerer mit Wasser, als die feinen. Das liegt aber wesentlich in ihrer physikalischen Beschaffenheit. Die chemischen Eigenschaften des Cements können sehr bedeutend verändert werden, ohne daß er seine hydraulische Eigenschaft verliert. So erhärtet Cement ungleich schneller und fester, wenn er mit mäßig verdünnter Salzsäure oder Weinsäurelösung angemacht wird, als wenn man dazu Wasser benutzt. Aehnlich wirken Lösungen von phosphorsaurem Natron, kohlensaurem Natron, kohlensaurem Kali und namentlich Wasserglas. Salmiak, oxalsaures Ammoniak und kohlensaures Ammoniak üben dieselbe Wirkung aus. Die Veränderungen, welche der Cement bei dieser Behandlung erleidet, wurden näher verfolgt an der Wirkung des kohlensauren Ammoniaks. Durch sorgfältiges Abschlämmen mit Petroleumsprit wurde der feine Theil des Cements isolirt, 50 g davon nach dem Trocknen mit 25 cbcm kalt gesättigter Lösung von kohlensaurem Ammoniak angemacht und die Probe nach dem Abbinden 3 Wochen lang in die Lösung eingestellt. Sie war dann sehr hart geworden. Nach gehörigem Waschen mit Wasser wurde die Probe zerrieben und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Sie enthielt dann folgende Bestandtheile :

(1) Dingl. pol. J. 202, 434.

|                                                                  |       |                      |
|------------------------------------------------------------------|-------|----------------------|
| Kohlens. Kalk                                                    | 57.56 | Portland-<br>cement. |
| Kohlens. Magnesia                                                | 2.10  |                      |
| Schwefels. Kalk                                                  | 0.98  |                      |
| Silicat { Kalk<br>Eisenoxyd<br>Thonerde<br>Kieselsäure<br>Wasser | 38.88 |                      |
| Unlöslich in Säuren                                              | 0.98  |                      |
| <hr/> 100.00.                                                    |       |                      |

100 Th. Cement gaben von dieser Substanz 137.4 Th. In dem rohen Cement waren 59.51 Proc. Kalk enthalten, von diesem blieben nur 15.1 Th. in dem Silicate, also gut  $\frac{3}{4}$  von dem disponiblen Kalk war in Carbonat verwandelt. Auch beim Erhärten unter Wasser nimmt der Portlandcement Kohlensäure auf und durch die Decke von Kalkcarbonat, die sich so bildet, ist der Mörtel vor der lockernden Einwirkung des Wassers geschützt; ohne diese würde der Mörtel in Wasser mit der Zeit zerfallen. Die Wirkung der Kohlensäure des Ammoniumcarbonats, wie auch der Luft, läßt sich auch aus der Menge der durch Kalilauge dem Cement vor und nach dem Erhärten entziehbaren Kieselsäure erkennen. Dieselbe beträgt, auf das ursprüngliche Gewicht des Cements vor dem Anmachen bezogen, im rohen Cement 0.214 Proc., in mit Wasser erhärtetem 0.883 Proc. und in dem mit kohlensaurem Ammoniak angemachten 9.18 Proc. Kohlensaures Ammoniak greift viel tiefer in die Constitution des Cements ein, als Schwefelsäure. Von Schwefelsäuredämpfen wurde nur etwa  $\frac{1}{4}$  des Kalkgehalts vom Cement neutralisirt. Dafs die Silicate des Cements auch bei dem Erhärten in Wasser Veränderungen unterworfen sind, zeigen die schleimigen Absonderungen, die immer die Oberfläche von erhärtendem Cement bedecken, die stark alkalische Wirkung des Wassers u. s. w. Schott verfolgte diese Veränderungen, indem Er Wasser auf Cementpulver wirken liefs bei Luft-

Portland-  
cement.

abschlufs. Es zeigte sich da die ganze Masse der festen Probe von Krystallen durchsetzt, die sich als reines Kalkhydrat erwiesen und deren Menge Er auf  $\frac{1}{10}$  der vorhandenen Menge Kalk schätzte. — Man sieht also, daß die chemische Zusammensetzung des Cements bedeutend schwanken kann, ohne daß die Erhärtung wesentlich beeinträchtigt wird. Viel gröfser ist der Einfluß der Korngröfse. Die gröberen Theile des Cements geben erst nach längerer Berührung mit Wasser eine zusammenhängende Masse, werden sie aber fein gepulvert, so verhalten sie sich genau so wie die feinen Antheile des rohen Cements. — Eine sehr wesentliche Eigenschaft des Portlandcements ist auch die, daß er das Wasser nur sehr langsam bindet. Diese Langsamkeit der Wasseraufnahme ist nicht durch die Festigkeit im Gefüge der Cementgüsse veranlaßt, sondern ist eine specifische Eigenschaft des Cements. Mit Wasser geschüttelt, also unter den denkbar günstigsten Verhältnissen, nahm Cementpulver in 8 Tagen nur  $\frac{5}{8}$  von der Wassermenge auf, die ein zusammenhängender Guß in 2 Monaten zu binden vermochte. Hierher gehört auch die Thatsache, daß mit Wasser erhärteter Cement getrocknet, gepulvert und wieder mit Wasser angemacht, abermals, wenn auch geringer, erhärtet; offenbar hatte die erste Erhärtung noch nicht alle Theile getroffen, durch das Zerkleinern der Masse wurden die unveränderten Moleküle in solche Lage gebracht, daß sie die Wasseranziehung ausüben konnten. Zusatz von Kalk zu dem einmal erhärteten und wieder gepulverten Cement beförderte die zweite Erhärtung nicht. Schott bestätigte auch die Angabe von Michaelis, daß erhärteter Cement nach dem Glühen um so besser aufs Neue erhärte, je höher die Temperatur beim zweiten Brennen ist.

Wesen der  
Hydraulicität  
von Mörteln.Fr. Knapp (1) veröffentlichte *Beobachtungen und Be-*

(1) Dingl. pol. J. 200, 513.

*trachtungen über das Wesen der Hydraulicität der Mörtel* Wesen der Hydraulicität von Mörteln. *und mörtelartigen Erzeugnisse.* Die bis jetzt bekannt gewordenen hydraulischen Substanzen (hydraulische Kalke, Romancement, Portlandcement, Mörtel aus Trafs, Santorin, Puzzolane, der Scott'sche Cement, die Kalk-Aluminate, endlich der glühend gebrannte Gyps und die gebrannte Magnesia) haben alle das gemeinschaftlich, daß sie mit Wasser angemacht allmähig zu einer steinartigen Masse erstarren. Mit dieser Erhärtung geht immer Hand in Hand die chemische Bindung von Wasser, die Bildung von Hydrat. Bei dem Erhärten mancher Mörtel werden erst unter dem Einfluß des Wassers die Verbindungen gebildet, welche Wasser aufnehmen können, so bei den hydraulischen Mörteln, welche Silicate enthalten; bei anderen Mörteln sind die wasseraufnehmenden chemischen Individuen schon fertig gebildet, die sich während der Erhärtung einfach in Hydrat verwandeln. Die Bildung von Hydraten ist aber nur ein Endergebnis bei der Erhärtung von hydraulischen Mörteln, die Aufnahme von Wasser ist nicht die directe Veranlassung zur Entstehung der steinharten Masse. Der eigentliche Verlauf der Erhärtung ist noch nicht klar, trotz der vielen Arbeiten, die über diesen Gegenstand ausgeführt wurden. Man hat diese Verhältnisse noch nicht klar auffassen können, weil man bei zu verwickelten Processen anfang die Erklärung zu suchen und weil man immer die chemischen Prozesse beim Erhärten mit den mechanischen identificirte. Der chemische Proceß der Wasseraufnahme ist nur die Gelegenheit für die Erhärtung, diese kann aber erst eintreten, wenn die mechanischen Bedingungen gehörig erfüllt sind. Von den Bedingungen für das Erhärten sind folgende zu nennen. Zunächst ist die Korngröße des Cements von größter Bedeutung (vergl. die Beobachtungen von Schott (1)). Sodann ist die Raumerfüllung durch

(1) Vgl. diesen Bericht S. 1042.

Wesen der  
Hydraulik  
von Mörteln.

den Cement zu berücksichtigen. faßt dasselbe Gefäß 9 Gewth. Portlandhydraulischen Kalk von gleicher Keich die vorzüglichere Erhärtung Auf diese Dichte des Materials wird beim Brennen hin. Die Menge des machen benutzt wird, ist von besor hat es dabei in der Hand, ein Product nach dem Erstarren zu erzeugen beim Anmachen mit Wasser von macht wird, um so weniger fest Dampf bildung hindert das innige einzelnen Körner. Guter hydraulischer Hydratwasser langsam aufnehmen, enthalten, die bei der Hydratbildung muß sich nur unvollständig mit Wasser mechanische Beschränkung der äußere Verhältnisse kann man auf fördernd hinwirken. Diese Sätze sind eine Reihe von experimentellen Beweisen Theil von Fr. Schott unter Kr gestellt wurden. Schott beschrieb selbst, es sei deshalb auf die Notizen lungen von Schott entnommen i enthalten sind, verwiesen. Einig fügte Knapp selbst den früheren daß gebrannter Gyps in 80-proc. l Das Calciumsulfat geht in Gyps u dem Alkohol auf, aber die Löslichl Alkohol ist zu gering, als daß ein der einzelnen Körnchen stattfinden oder  $\frac{1}{2}$  Wasser zu dem Spiritus, noch nachträglich hart. — Der ge gewissen Verhältnissen auch hydraul die Bildung von Wasserdampf bei so bekommt man steinharte Massen

veränderte ein Stück Kalk, das vorher erwärmt und dann einem Strome von Wasserdampf ausgesetzt wurde, unter Verhältnissen, unter denen kein Dampf sich verdichten konnte, sein äusseres Ansehen gar nicht; ohne irgend welche Risse oder Sprünge zu bekommen war das Stück in Hydrat übergegangen. Ebenso erhielt Knapp eine compacte Masse von Kalkhydrat, als Er Pulver von gebranntem Kalk in ein eisernes starkwandiges Gefäß, dessen Wände fein durchbohrt waren, dicht einschloß und den Apparat dann in Wasser legte. An der Luft nehmen die harten Stücke von Kalkhydrat Kohlensäure auf, ohne ihre Structur zu verändern, ohne zu reißen oder zu zerklüften. — Die chemische Zusammensetzung der hydraulischen Substanzen hat bei Weitem nicht die Bedeutung, die man ihr bisher zugeschrieben hat. Ein hydraulischer Mörtel muß nur Materialien enthalten, welche Wasser chemisch zu binden vermögen. Ob aber während der Bildung von Hydrat eine steinige Erhärtung eintritt oder nicht, das ist viel mehr durch mechanische Verhältnisse bedingt.

H. E. Benrath (1) stellte eine Reihe von Schmelzversuchen an, um zu ermitteln, ob *Baryt im Stande sei Alkalien im Glas zu vertreten*. Beim Zusammenschmelzen von Sand, Baryumcarbonat und Soda, oder Sand mit den entsprechenden Sulfaten und Kohle, oder Sand mit Baryum- und Kaliumsalzen in dem Verhältnisse, daß die Gläser den chemischen Formeln  $RO, 2SiO_2$  und  $RO, 3SiO_2$  entsprachen, erhielt Er leicht schmelzbare Gemische, welche sich durch hohes spec. Gewicht, großen Glanz und bedeutende Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien zwischen Kalk- und Bleioxydgläser einreiheten. Die Gläser waren leicht etwas blau gefärbt. Es waren so Glasmassen erhalten, die zwischen 21.85 und 31.72 Proc. Baryt neben 10.96 und 22.17 Proc. Alkalien enthielten. Den Baryt-

Wesen der  
Hydraulicität  
von Mörteln.

Barytglas.

(1) Dingl. pol. J. 202, 422.



**Barytglas.** gehalt noch weiter zu steigern erschien unstatthaft. Schon beim Schmelzen eines Gemisches, welches der Formel  $\text{NaO}, 2 \text{BaO}, 9 \text{SiO}_2$  entsprach, welches also ein Glas mit 33.9 Proc. Baryt und 7.1 Proc. Natron liefern sollte, trat während der Abkühlung Entglasung ein. Ein Gemisch, welches der Formel  $\text{NaO}, 3 \text{BaO}, 12 \text{SiO}_2$  entsprach, konnte ohne zu hohe Steigerung der Ofentemperatur nicht mehr zum Schmelzen gebracht werden. Der Baryt ist somit in seinem Verhalten in den Glasmassen dem Kalk ganz analog. — Bei Vermehrung des Kieselsäuregehalts des Glases bis zu Gemischen von der Zusammensetzung  $\text{NaO}, \text{BaO}, 8 \text{SiO}_2$  und  $\text{NaO}, 2 \text{BaO}, 12 \text{SiO}_2$  trat während der Abkühlung Entglasung ein, wie es auch Kalk-Alkaligläser zeigen. Gegen diese Beobachtungen von Benrath spricht scheinbar die Thatsache, daß man Kalk-Baryt-Gläser hat darstellen können. Indessen zeigte der Verfasser, daß solche Gläser höchstens der Formel  $\text{RO}, 2 \text{SiO}_2$  entsprechen, also sehr basisch sind, sehr leicht von chemischen Agentien verändert werden und leicht striefig ausfallen. Der Versuch, solche alkalifreie Gläser von der Zusammensetzung  $\text{RO}, 3 \text{SiO}_2$  zu erhalten, scheiterte an der großen Schwermelzbarkeit des Gemisches. Baryt-Kalk-Gläser ohne Alkali sind deshalb nur von sehr untergeordneter Bedeutung.

**Altjüdisches Glas.**

Dugald Campbell (1) untersuchte ein in der Nähe des Tempels in Jerusalem in einer Tiefe von 20 bis 80 Fuß gefundenes *altjüdisches Glas*. Die Probe war stark verwittert. Möglichst gut erhaltene Stücke wurden ausgewählt zur Analyse. Das spec. Gewicht betrug 2.430. Die Zusammensetzung war: Kieselsäure 69.30, Kalk 8.50, Magnesia 0.55, Natron 13.79, Kali 1.49, Thonerde 3.20, Eisenoxyd 2.00, Antimonoxyd 0.29, Bleioxyd Spuren, Phosphorsäure 0.80 Proc.

(1) Chem. News **24**, 283.

A. Brachet und E. Gsell (1) empfehlen mit *Uran* <sup>Uraglas.</sup> gefärbtes Glas, um die Augen der mit elektrischen Lampen beschäftigten Arbeiter zu schützen. Das Glas soll die ultravioletten Lichtstrahlen, die gerade in hohem Grade den Augen schädlich sind, absorbiren.

W. Müller (2) suchte durch experimentelle Unter- <sup>Goldrubin-</sup>  
<sup>glas.</sup> suchungen die Verhältnisse festzustellen, unter denen das *Goldrubinglas* entsteht. Durch die bisherigen Studien über diesen Körper ist festgestellt, daß die Bildung des Rubins an kein bestimmtes Goldpräparat geknüpft ist, daß alle zur Herstellung des Goldrubins benutzten Verbindungen das Gold metallisch schon weit unterhalb der Temperatur abscheiden, welche zum Schmelzen des Rubinglases nöthig ist. Die Menge des vom Glase aufgenommenen Goldes beträgt immer nur kleine Bruchtheile von einem Procent. Das goldhaltige Glas kann trübe oder durchsichtig und im letzten Falle verschieden gefärbt erscheinen. Unmittelbar nach dem Schmelzen ist das Goldglas farblos oder gelblich gefärbt, erst durch Aufwärmen der erstarrten Schmelze tritt die rothe Farbe auf, sie ist Anlauffarbe. Dieses Anlaufen tritt ein beim Erhitzen des Glases bis zum beginnenden Erweichen, es ist unabhängig von der Atmosphäre oder irgend anderen Verhältnissen der Umgebung des Glases. Durch wirkliches Schmelzen wird das rothe Glas wieder farblos. — Die Farbenveränderungen beim Goldglase sind lediglich Aeusserungen der allotropischen Modificationen des Goldes; Verbindungen des Goldoxydes mit Kieselsäure sind unbekannt und die Annahme ihrer Bildung bei der Entstehung des Goldrubins erscheint unstatthaft. Dunkel sind noch die Fragen: Wie ist das Gold von dem Glase aufgenommen, wenn nicht als Silicat oder Oxyd? Warum läuft das Goldglas an beim Erhitzen von

(1) Compt. rend. 72, 488, 509, 544. — (2) Dingl. pol. J. 201, 117; Chem. Centr. 1871, 748.

Goldrubin-  
glas.

der Kälte aus, weshalb wird das Goldglas nicht roth, wenn die geschmolzene Glasmasse beim Erstarren sich abkühlt? Auch die Verhältnisse, von welchen die Bildung des goldhaltigen Glases und seine Farbenwandlung abhängt, sind nur sehr unvollkommen festgestellt. Müller suchte nun durch Seine Untersuchungen zur Aufklärung dieser Fragen beizutragen. Es würde zu weit führen alle Versuchsreihen hier genau zu schildern, es mag genügen, die aus den Versuchen sich ergebenden Resultate zusammenzustellen. Die *Menge des Goldes*, die vom Glase aufgenommen wird, ist immer sehr gering, sie bewegt sich in den Zehntausendsteln des Glases. 1 Hunderttausendstel bringt noch eine Rosafärbung hervor, die Hälfte dieses Betrages an Gold übt keinen Einfluss mehr auf das Glas aus. Bleihaltiges Glas nimmt mehr Gold auf, als bleifreies, es gelang Bleisilicaten 1 Tausendstel ihres Gewichtes an Gold einzuverleiben. Die Menge des aufgenommenen Goldes hat Einfluss auf die Tiefe der Farbe des Goldrubins, andere Verhältnisse aber wirken dabei mit. *Gläser*, die wie gewöhnlich, aus Kalk, Alkali und Sand geschmolzen sind, eignen sich für die Herstellung von Goldrubin nicht. Bleioxydzusatz wirkt sehr günstig auf die Färbung des Goldrubins, findet aber seine Grenzen in der geringen Widerstandsfähigkeit der Schmelzapparate gegen Bleioxyd. — Ein Zusatz von Zinnoxid zu dem Glassatze war vollständig ohne Wirkung. Ein Zusatz von Vitrum Antimonii soll dem Rubin eine weniger violette Farbe ertheilen. Zur Herstellung eines goldhaltigen Glases, das gut anlaufen soll, muß die *Temperatur* bis zu der des schmelzenden Roheisens gesteigert werden. Bei niedriger Temperatur geschmolzen enthält das Glas das Gold ausgeschieden, die Gläser erscheinen nicht farblos, sondern in auffallendem Lichte gelb von den suspendirten Goldtheilchen, im durchfallenden Lichte blau, also ganz so wie eine Goldlösung, aus der man das Gold durch Eisenvitriol gefällt hat. Gut anlaufendes farbloses goldhaltiges Glas

erhält man aber auch nur, wenn die hohe Temperatur längere Zeit angewendet wird. Bei den Versuchen wurde <sup>Goldrubin-  
glas.</sup> 1½-stündiges Schmelzen des Glassatzes mit Gold (der Glassatz wurde immer mit einer Goldchloridlösung sorgfältig abgerieben) als Minimum angenommen. Die Aufnahme von Gold durch das Glas findet nicht statt, wenn *Glasgalle* sich auf dem Glase abscheidet. Rubinglas mit einem Gemisch von Kaliumsulfat und Chlorkalium versetzt liefs das Gold sofort in Kügelchen fallen. Das farblose Goldglas läuft am schönsten roth an, wenn es unmittelbar nach dem Schmelzen *möglichst rasch abgekühlt* und dann wieder erhitzt wird. Schroffe Abkühlung läfst das Glas farblos bleiben, bei langsamer Abkühlung wird das Glas trübe, es scheidet sich Gold in Körnern aus und der im Glase bleibende Rest von Gold hat nicht die Eigenschaft Rubinglas zu erzeugen. Namentlich das „Schrengen“ des Glasflusses, d. h. das Ausgiefsen desselben in viel kaltes Wasser, wird in der Praxis angewandt, um ein farbloses, gut anlaufendes Glas zu erhalten. Was die *Farbe* der Goldgläser betrifft, so sind die Flüsse, bei denen das Gold in dem Glase suspendirt ist („durchgegangenes Goldglas“), von denen zu unterscheiden, welche das Gold wirklich aufgenommen haben. Die durchgegangenen Goldgläser können das Gold als schwarzen Niederschlag oder als leberbraune Masse enthalten, je nach der Feinheit der suspendirten Goldtheilchen. Die Gläser, welche das Gold als homogenen Bestandtheil aufgenommen haben, verhalten sich sehr verschieden, je nach der Menge des aufgenommenen Goldes, nach der Raschheit der Abkühlung u. s. w. Dadurch kann dieses beim Wiedererhitzen anlaufende Glas farblos, gelb, grüngelb erscheinen. Das *Anlaufen* des Goldglases, das Rothwerden, tritt in sehr verschiedenem Grade auf. Bei gutem Glase beginnt das Rothwerden schon bei beginnender Rothgluth, verläuft dann rasch und ist immer beendet, wenn die Temperatur so gesteigert wird, daß eben die Kanten der Glasstücke sich abrunden. Bei

weniger guten  
höherer Tempera  
sich und zuweilen  
holt vor der Lau  
Am besten gelin  
viel Gold aufge  
unterschied zwis  
Umgebung war  
intervall vom Gl  
Unaufgeklärt ble  
peratur verschie  
nachdem diese  
aufsteigend oder  
einem Zusatze, d  
von Müller ma  
das Gold von de  
wie geschmolzer  
färbende Substan  
Das Vorhandense  
Ihm höchst unwa  
verhält sich das  
Farbloses Goldg  
strenge Tageslicht  
mung tritt die  
Glase ein.

Krippend  
modificirtes, von  
*silberung von Gl*  
mit 90 cbcm ein  
und in einem Ke  
man langsam 20  
hinzu, läßt noch

(1) Dingl. pol. J.  
pol. J. 2000, 464;

von Silbertartrat hält sich beim Aufbewahren sehr gut. <sup>Glasversilberung.</sup> Ferner versetzt man eine Lösung von Silbernitrat mit Ammoniak, bis eben der entstandene Niederschlag wieder gelöst ist und verdünnt dann so mit Wasser, daß 1 g Silbersalz in 100 cbcm enthalten ist. Gleiche Theile der Flüssigkeiten werden nach dem Filtriren mit einander gemischt und das zu versilbernde Glas hineingelegt, so daß letzteres 2 bis 3 mm hoch von der Flüssigkeit überdeckt wird. Nach Beendigung der Versilberung wäscht man mit Wasser und lackirt den Spiegel. Die gebrauchten Lösungen enthalten noch 50 bis 60 Proc. Silber, die in bekannter Weise gewonnen werden. — Silberspiegel sind immer etwas gelb gefärbt. Den Schutz von Silberspiegeln durch galvanisches Ueberziehen mit Kupfer hält Verf. nicht für zweckmäßig.

E. Siegwart (1) bespricht die von Kefsler, von <sup>Glasätzung.</sup> Tessié du Motay und Anderen vorgeschlagenen Methoden der *Glasätzung* mit Flußsäure und Alkalifluoriden.

Fr. Scheermesser (2) hat unter der Leitung von <sup>Agriculturchemie, Dünger, Desinfection.</sup> E. Reichardt eine Untersuchung durchgeführt über die <sup>Absorption von Gasen durch Erdbestandtheile.</sup> *Fähigkeit der Erdbestandtheile, Gase zu absorbiren*. Aus derselben ergeben sich folgende Resultate: 1) Mit Salzsäure gereinigter, bei 100° getrockneter Thon und Kaolin absorbiren verschwindend kleine Mengen von Gasen im Vergleich mit Eisenoxydhydrat. 2) Mit Salzsäure gereinigter und geglühter Sand absorbirt langsam Spuren von Kohlensäure. 3) Mischungen von Sand und Thon absorbiren feucht mehr Kohlensäure als trocken. Feucht den

(1) Dingl. pol. J. 199, 222. — (2) Vierteljahrschr. pr. Pharm. 30, 570.

nenstrahle  
hlensäure,  
Eisenoxy  
Kohlensä  
säure. Die  
Niedersch  
keit. 5) D  
tional dem  
lieren in  
eil der au

nenwärme ausgesetzt verlieren sie die Kohlensäure noch  
ter. 8) Das Verhältniß von Sauerstoff zum Stickstoff  
d durch Befeuchten zu Gunsten des letzteren geändert  
Durch Erhitzen auf 100° wird aus Erdgemischen fa  
Kohlensäure ausgetrieben. 10) Am Tage unter der  
flusse der Sonnenwärme verlieren die Erdgemisch  
hlensäure, in der Nacht nehmen sie das Gas wieder auf  
rgens enthalten Erdgemische immer mehr Kohlensäure  
Abends. 11) Eisenoxydhydrat zu einem Gemische von  
asser und kohlens. Kalk gebracht wirkt durch seinen  
hlensäuregehalt auf letzteres lösend.

Dr. Völcker (1) beobachtete, daß durch die *Drain*  
ser dem Boden Nährstoffe entzogen werden. Wenn  
ckstoff in irgend einer Form auf das Feld gebracht  
d, sind Nitrate im Drainwasser enthalten. Ammonial  
de im Drainwasser nie beobachtet. Ebenso wurden  
i und Phosphorsäure vom Boden vollständig festge  
en, dagegen Kalk, Magnesia, Schwefelsäure konnten in  
Wässern immer erkannt werden. Verf. zieht aus Seiner  
ultaten den Schluss, daß Chilisalpeter als Düngung nu  
n angewandt werden darf, wenn die Vegetation schon

(1) Chem. Soc. J. [2] 9, 276; Chem. News 22, 228 u. 237; Bull  
chim. [2] 18, 354; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 490; Dingl. pol  
1871, 87.

so weit vorgeschritten ist, daß die Pflanzen das Salz sofort aufnehmen können.

J. B. Lawes und J. H. Gilbert (1) beschreiben die Versuche, welche Völcker zu der vorstehenden Betrachtung führten und welche Sie auf dem Acker bei *Rothamsted* ausführten.

Th. Schlösing (2) führte vergleichende Unter- Bodenunter-  
suchung. suchungen zweier Boden durch, welche aus dem Departement La Manche und zwar aus der Gegend zwischen Valognes und Cherbourg stammten. Beide Boden waren seit unvordenklicher Zeit mit Eichenwald bewachsen, der eine trug einen solchen Wald noch heute, der zweite wurde vor 50 Jahren urbar gemacht und seitdem mit Kalk und Stallmist gedüngt. Die Proben waren von der Oberfläche und vom Untergrunde genommen. Getrocknet enthielt nur der Ackerboden Kalk, der Waldboden nicht (Ackerkrume enthielt 1.583 Proc., Untergrund 0.609 Proc. Kalk). Sodann wurden nach der früher vom Verfasser (3) angegebenen Methode aus den vier Proben die Lösungen durch den Deplacirungsapparat dargestellt und analysirt. Es wurde gefunden in 950 cbcm Lösung :

|                          | Wald       |            | Feld       |            |
|--------------------------|------------|------------|------------|------------|
|                          | Ackerkrume | Untergrund | Ackerkrume | Untergrund |
| Organische Substanz      | 140 mg     | 15 mg      | — mg       | 70 mg      |
| Kiesel säure . . . . .   | 25 "       | 10.5 "     | 16 "       | 18 "       |
| Chlor . . . . .          | 427 "      | 178.5 "    | 1156 "     | 914 "      |
| Schwefel säure . . . . . | 4.4 "      | 1.2 "      | 18.9 "     | 18.7 "     |
| Salpetersäure . . . . .  | 0 "        | 0 "        | 578 "      | 129 "      |
| Phosphorsäure u. Eisen   | 4 "        | 1.7 "      | 5.8 "      | 0.5 "      |
| Kali . . . . .           | 42.9 "     | 26.1 "     | 18.1 "     | 12.7 "     |
| Natron . . . . .         | 189.7 "    | 98 "       | 98.8 "     | 87.4 "     |
| Kalk . . . . .           | 61 "       | 9.5 "      | 1200.5 "   | 870 "      |
| Magnesia . . . . .       | 59 "       | 9.6 "      | 58.7 "     | 87.8 "     |

(1) Chem. News 23, 241. — (2) Compt. rend. 73, 1826; Chem. Centr. 1871, 828. — (3) Jahresber. f. 1870, 1166.



<sup>unver-  
ändert.</sup> Der Waldboden enthielt keine Carbonate, wohl aber der Ackerboden, sie wurden indess nicht quantitativ bestimmt. Der Waldboden enthielt ferner keine Spur von Nitraten. Der Waldboden ist außerdem viel ärmer an Chlorkalcium als der Ackerboden. Vergleicht man die auf Salze berechneten obigen Analysen, so sieht man, daß das Verhältniß zwischen Kalk und Natron und zwischen Chlorkalcium und Chlornatrium sich geradezu umkehrt, wenn man vom Waldboden zum Ackerboden übergeht. Verf. nimmt an, daß das Chlorkalcium aus dem Kochsalz des Bodens stamme (die Felder lagen nicht sehr fern von der See) und daß die Düngung mit Kalk diese Umsetzung bewirkt habe. Man nimmt gewöhnlich an, daß der Kalk bei der Einwirkung auf Kochsalz Natriumcarbonat bilde, daß dieses für die Salpetersäurebildung günstig und so befruchtend auf den Boden wirke. Directe Versuche, bei denen Schlämme auf einen Kalkboden Lösungen von Chlorkalium und Chlorkalcium bei Luftzutritt einwirken ließen (und Chlornatrium würde wie Chlorkalium wirken), zeigten, daß die Gegenwart der Chlorverbindungen keinen Einfluß auf die Salpeterbildung ausübten. Er ist der Ansicht, daß die Salpeterbildung und die Bildung von Chlorkalcium durch den Kalkdünger veranlaßt seien, daß beide aber unabhängig von einander verliefen.

<sup>unver-  
ändert.</sup> P. P. Dehérain (1) beobachtete, daß Lösungen von Traubenzucker, Humus und anderer ähnlicher organischer Substanzen in Ammoniak, wenn man sie mit einem Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff einschließt und erwärmt, nicht nur sämtlichen Sauerstoff aufnehmen, sondern daß während dieser Oxydation auch nicht unbedeutliche Mengen von Stickstoff absorbiert werden. Verf. ist der Ansicht, daß die in Zersetzung begriffenen organischen Substanzen im Ackerboden nicht nur Sauerstoff, sondern

(1) Compt. rend. 73, 1853; Institt. 1871, 192.

auch Stickstoff aufnehmen können, vielleicht unter Bildung von Nitraten und daß unter diesen Verhältnissen den Pflanzen der Stickstoff der Luft zugänglich wäre.

Humus.

Aug. Vogel (1) weist darauf hin, daß Seine Beobachtung, wonach Kieselsäure von Pflanzen nur aufgenommen würde aus humusreichen Boden, erklärt würde durch die Untersuchungen von Thénard (2) über die *Ammonialsalze der Humussäuren*. Je mehr Ammoniak die Huminsäuren aufgenommen haben, um so mehr Kieselsäure kann sich mit ihnen verbinden. Der Humus spielt in dem Boden eine wesentlich vermittelnde Rolle, er liefert die aufgenommene Kieselsäure, das aufgenommene Ammoniak an die Pflanzen. Da Humussäuren auch bei ziemlich hoher Temperatur ihr Ammoniak nur schwer abgeben, so werden gerade sie sehr geeignet sein, den Pflanzen bei anhaltender Dürre diesen Nährstoff zuzuführen. — Vogel beobachtete auch, daß beim Keimen von Samen auf feuchtem weißem Filtrirpapier immer Humus gebildet werde, daß aber die Bräunung stets in einiger Entfernung von den keimenden Samen auftrete. Er zieht daraus den Schluss, daß die Humussäuren zuerst in Wasser löslich und farblos seien, in dieser Form von dem Papier aufgesogen und erst durch die Einwirkung der Luft braun würden.

A. Chabrier (3) stellte Untersuchungen an über die *Gegenwart und die Rolle der salpetrigen Säure im Boden*. Die zur Untersuchung gewählten Ackererden wurden ausgelaugt und in den Lösungen die salpetrige und Salpetersäure bestimmt. Alle Ackererden enthielten salpetrige Säure. Die Salpetersäure häuft sich namentlich bei trockenem Wetter in der Oberfläche der Aecker an, die salpetrige Säure verhält sich umgekehrt. Daraus zieht der Verf. den Schluss, daß die gelösten Nitrite bei trockenem

Salpetrige  
Säure im  
Boden.

(1) N. Rep. Pharm. 20, 148. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1870, 801. — (3) Compt. rend. 72, 186; Chem. Centr. 1871, 486.

Salpetrige  
Säure im  
Boden.

Wetter durch die Capillarität des Bodens aufsteigen und sich hier, wenigstens theilweise, in Nitrate verwandeln, die ihrerseits wieder durch Wasserzuflüsse ausgewaschen werden. Das Bodenwasser enthält gewöhnlich 1 Th. salpetrige Säure auf 25000 Th. Wasser, nie mehr als 1 : 5000. Brachliegende Felder enthalten viel Salpetersäure, wenig salpetrige Säure. Waldboden (Tannenwald) enthält mittlere Mengen von salpetriger Säure, wenig Salpetersäure. Angeschwemmter Thon enthält gar keine salpetrige und wenig Salpetersäure. Trotz ihrer geringen Menge hält Verf. die salpetrige Säure für die erste Zeit der Vegetation von Wichtigkeit.

Derselbe (1) hat gefunden, daß die *Schlämme verschiedener Bewässerungscanäle* im Winter und Anfang Frühjahr ihr Maximum an salpetriger Säure und ihr Minimum an Salpetersäure enthalten. *Regenwasser* enthält nach Chabrier (2) im Winter und Frühjahr 0·7 bis 0·8 mg, salpetrige Säure im Liter gegen 0·01 bis 0·04 mg Salpetersäure; wogegen im Sommer das Umgekehrte stattfindet (0·03 mg salpetrige Säure gegen 0·8 bis 2·7 mg Salpetersäure im Liter). Nach einer späteren Mittheilung von Chabrier (3) ist salpetrige Säure vorherrschend im Regenwasser bei Abwesenheit von Gewittern, während bei Gewittern Salpetersäure in größeren Mengen vorhanden ist. — Läßt man, nach Chabrier (4), eine Lösung von Alkalinitriten auf Ackererde in Form eines Regens fallen und setzt die Erde nachher der Luft aus, so wird viel salpetrige Säure in Salpetersäure verwandelt. Wendet man dabei Ammoniumnitrit an, so bildet sich eine größere Menge Salpetersäure, als der salpetrigen Säure entspricht. Läßt

(1) Compt. rend. 73, 249; Chem. Centr. 1871, 584. — (2) Compt. rend. 73, 485; Chem. Centr. 1871, 583. — (3) Compt. rend. 73, 1273; Chem. Centr. 1871, 823. — (4) Compt. rend. 73, 1480; vgl. auch Ann. chim. phys. [4] 22, 161; Instit. 1871, 35; Bull. soc. chim. [2] 16, 355.

man eine Lösung von salpetriger Säure langsam durch Ackererde filtriren, so geht sie in wenigen Tagen vollständig in Salpetersäure über. Die Menge der gefundenen Salpetersäure aber beträgt nur etwa die Hälfte von der aus der salpetrigen Säure berechneten.

K. Petersen (1) suchte durch Versuche die Frage zu beantworten, ob das Zusetzen von *Mergel zum Ackerboden auf die Bildung von Kohlensäure und Salpeter* in demselben Einfluß habe. Die benutzte Ackererde wurde immer aufs Feinste zerrieben, innig gemischt, dann mit Seesand vermischt, bis sie locker war und endlich Proben mit kohlens. Kalk versetzt, andere nicht. 20 bis 30 g von den Proben brachte man in eine Glasröhre, leitete einen kohlensäurefreien Luftstrom durch das Rohr und ließ denselben, nachdem er das Rohr passiert hatte, in titrirte Barytlösung treten. Immer wurde eine Probe des Bodens mit, eine zweite ohne Zusatz von kohlens. Kalk in der angedeuteten Weise behandelt. Zur Untersuchung diente ein ganz unfruchtbarer Boden aus Mecklenburg und eine Laubholzerde mit 58 Proc. Humus. Der erste Boden gab ungemergelt in 384 Stunden 14·89 mg Kohlensäure, gemergelt 42·59 mg; der zweite ungemergelt in 384 Stunden 44·67 bis 47·20 mg Kohlensäure, mit 1 Proc. kohlens. Kalk versetzt in derselben Zeit 181·12 mg und mit 3 Proc. Kalkcarbonat gemischt 244·71 mg. Russische Schwarzerde wurde benutzt, um den Einfluß der Temperatur auf die Kohlensäureentwicklung festzustellen. Bei 12·5, 21, 35° gab die Probe immer die gleiche Menge von Kohlensäure. Der saure Laubholzboden aber gab um so mehr Kohlensäure, je höher die angewandte Temperatur war. Um den Einfluß des Mergels auf die Salpetersäurebildung zu bestimmen, wurde ausgelaugter, nicht ausgewaschener und mit Harnsäure versetzter Boden wieder mit kohlens.

Einfluß des  
Mergels auf  
Ackerboden.

(1) Landw. Vers.-St. 113, 155; Chem. Centr. 1871, 846.

Kalk versetzt und gleichzeitig mit diesen drei Gemischen Proben der Ackererde ohne Kalkzusatz vier Wochen lang der Luft ausgesetzt. Nur bei einem Versuche mit frischer Laubholzerde zeigte sich eine Steigerung der Salpeterbildung.

Salze im  
Boden.

Clemens Treutler (1) stellte Versuche an über die *Löslichmachung des von Boden absorbirten Kali's*; Er wollte die Hilfsmittel erkennen, die dem Landwirth zur Verfügung stehen, um Kali im Untergrunde zu verbreiten. Die Absorption des Kali's aus Chlorkalium ist nicht so bedeutend, als wenn man Kaliumsulfat dem Boden zugeführt hat; der Grund dieser Erscheinung liegt offenbar in der verschiedenen Löslichkeit der Salze in Wasser. Bei Anwendung von Chlorkalium kann man also dem Untergrunde Kali zuführen. Ein ausgezeichnetes Mittel das absorbirte Kali zu lösen und dem Untergrunde zuzuführen hat man im Knochenmehl. Bei der Verwesung des organischen Theiles der Knochen wird Kohlensäure und Salpetersäure geliefert, außerdem lagert Knochenmehl bedeutende Mengen von Kalk im Boden ab. Die Kohlensäure sucht den Kalk und das von der Erde absorbirte Kali zu lösen und die leichtere Löslichkeit des kohlens. Kali's bewirkt, daß dieses vorzugsweise von dem kohlens. Wasser fortgenommen und in tiefere Schichten geführt wird. — Ganz ähnlich wirkt der Humusgehalt der Erde. Er liefert stetig Kohlensäure und trägt so zur Lösung des absorbirten Kali's wesentlich bei. Kochsalz, Chilisalpeter, Gyps und Bittersalz sind in ihrer Wirkung auf das absorbirte Kali schwächer, als die oben genannten Mittel. Auch Superphosphat scheint nur seinem Gypsgehalte entsprechend zu wirken. Das Kochsalz namentlich empfiehlt der Verf. nicht als Hilfsdünger, da durch dasselbe dem Boden das schädliche Chlormagnesium in nicht unbedeutenden Mengen zugeführt wird.

(1) Landw. Verh.-St. 18, 184; Chem. Centr. 1871, 621.

E. Peligot (1) giebt an, daß Runkelrüben aus einem salzhaltigen Acker Kochsalz aufnehmen, während Pastinaken, auf demselben Felde neben den Runkelrüben wachsend, eine von Natron ganz freie Asche lieferten. Derselbe theilt ferner mit, daß Er die Bodenarten untersucht habe, auf denen nach Seinen früheren Angaben (2) Pflanzen Kochsalz an der Oberfläche der Blätter abgelagert hatten. Der Boden von den Polders der Loiremündung enthielt noch vor acht Jahren nach den Analysen von Hervé Mangon 1·76 bis 6·5 Proc. Kochsalz, jetzt, nach den Entwässerungs- und Entsalzungsarbeiten, enthält derselbe Boden nur noch 0·006 bis 0·060 Proc. Kochsalz. Mit der fortschreitenden Entfernung des Kochsalzgehaltes nahm die Fruchtbarkeit des Bodens zu. Indessen ist Peligot nicht der Ansicht, daß das Kochsalz überall Unfruchtbarkeit des Bodens erzeuge. Abgesehen von der Fähigkeit mancher Pflanzen, das Kochsalz im Boden zurückzulassen, ist ein Kochsalzgehalt auch von Wichtigkeit, weil er die unlöslichen Phosphate den Pflanzen zugänglich macht. — Dumas und Chevreul (3) knüpften an diese Mittheilung von Peligot Bemerkungen, aus denen hervorzuheben ist, daß es bei solchen Versuchen nöthig sei, die Pflanzen von einander zu unterscheiden, welche nur Kali, und solche, welche daneben auch Natron zu ihrem Gedeihen bedürften. Auch auf die Unsicherheit in der Trennung von Kali und Natron bei den Analysen wurde hingewiesen.

Salze im  
Boden.

Ch. A. Cameron (4) macht darauf aufmerksam, daß Er den Versuch von P. Wagner (5), nach welchem die Pflanzen Kreatin unzersetzt aufzunehmen vermögen, schon 1857 anstellte und in den „Transactions of the British Association“ veröffentlicht habe. Er beobachtete,

Aufnahme  
von Substan-  
zen durch die  
Pflanzen.

(1) Compt. rend. 73, 1072; Dingl. pol. J. 202, 586. —  
(2) Dingl. pol. J. 196, 68. — (3) Compt. rend. 73, 1080; Dingl.  
pol. J. 202, 588. — (4) Chem. News 24, 278. — (5) Jahresber. f.  
1870, 1171.

dafs die Pflanzen auch Kalisalpeter, Kaliumcyanurat und Ferridcyankalium unzersetzt absorbiren.

— Gegen das ungünstige Urtheil, welches Calvert aus Seinen Versuchen über die desinficirende Wirkung des *Chloralum* folgerte (1), protestirt J. Gamgee (2). Er wirft Calvert vor, dafs Er das nicht flüchtige *Chloralum* ganz in der Weise benutzt habe wie die flüchtigen Producte des Theeres, dafs also die Versuche unter Verhältnissen angestellt seien, unter denen das *Chloralum* möglichst werthlos erscheinen mußte. In directer Berührung mit Fleisch und ähnlichen Substanzen (und die absolute Unschädlichkeit des Chloralums erlaubt es Fleisch mit einer Lösung des Desinfectionsmittels zu tränken) wird Chloralum durch kein anderes Antisepticum übertroffen. Auch kann man durch Verstäuben einer Chloralumlösung die Luft so von allen Pilzsporen befreien, dafs in derselben Fleisch ohne Zersetzung lange aufbewahrt werden kann. In England werden jetzt Watten dargestellt, die mit Chloralum getränkt sind. Solche Watten können zum Aufsaugen leicht zersetzbarer Flüssigkeiten dienen. Ein Vorhang, der solche Watte in einem lockeren Ueberzuge enthält, ist sehr geeignet, um vor Krankenzimmer gehängt das Haus vor Infection durch den Kranken zu bewahren. — Gamgee berichtet auch über Versuche, welche Ballard anstellte, um die Wirkung des Chloralums auf mikroskopische Organismen zu erkennen. Diese kleinen Wesen werden in ihrer Bewegung sofort gehindert, manche vollständig zerstört.

(1) Jahresber. f. 1870, 1174. — (2) Chem. News 22, 20, 44.

Dubrunfaut (1) bespricht das *Conserviren der Eier* Nahrungsmittel, animalische. Eier.  
*durch Kalkwasser.*

Baudet (2) theilt die Resultate von Versuchen mit, Fleisch.  
 die Er anstellte, um die Verwendbarkeit der *Carbolsäure*  
*für die Conservirung von Fleisch* festzustellen. Er beobachtete, daß Fleisch sich beliebig lange aufbewahren liefse, wenn es in hermetisch verschlossenen Gefäßen mit einer Lösung von Carbolsäure schwach befeuchtet sei. Die Lösung darf nicht mehr als 1 Th. Carbolsäure auf 1000 Th. Wasser enthalten. — Das Fleisch wird noch besser ohne irgend welche Verunreinigung conservirt, wenn man es in dünnes Zeug gewickelt zwischen Schichten von Kohlenpulver legt, welches mit jener Lösung von Carbolsäure benetzt wurde. Baudet weist darauf hin, daß namentlich Kautschukgefäße sich sehr eignen zur Aufnahme von Fleisch und Kohlenpulver und macht darauf aufmerksam, daß Seine Conservierungsmethode Europa vielleicht zugleich mit Kautschuk und Fleisch versehen könnte, wenn man in La Plata Kautschuksäcke benutze zum Einpacken von Fleisch.

Bouley (3) macht darauf aufmerksam, daß der Genuß des Fleisches von pestkrankem Rindvieh keinen schädlichen Einfluß auf den menschlichen Organismus ausübe. Ch. Fua (4) ist derselben Ansicht, wenn das Fleisch gehörig gekocht würde.

G. Grimaud (5) behauptet, schon 1837 darauf aufmerksam gemacht zu haben, daß *Milch*, Milch.  
 auf ein Sechstel ihres Volums eingedampft, sich lange unverändert so halte, daß sie mit Wasser verdünnt eine gute Milch liefere.

C. F. Chandler (6) untersuchte die condensirte Milch, welche von einer Gesellschaft in *Purdy* (Amerika) dargestellt wird. Diese Gesellschaft ist verpflichtet die

(1) Compt. rend. 33, 106. — (2) Compt. rend. 33, 61; Monit. scientif. [3] 1, 94. — (3) Compt. rend. 33, 198. — (4) Compt. rend. 33, 285. — (5) Compt. rend. 33, 181. — (6) Am. Chemist [2] 2, 25.



Milch. Milch so zu concentriren, daß in 100 Vol. condensirter Milch 430 Vol. frische Milch enthalten sind. Chandler concentrirte selbst in dieser Weise eine größere Menge Milch (1700 Quart) und verglich mit dem so erhaltenen Präparate das von der Gesellschaft gelieferte Product.

|        | Chandler's<br>Versuch | Muster der Gesellschaft |       |
|--------|-----------------------|-------------------------|-------|
|        |                       | 1.                      | 2.    |
| Wasser | 58.54                 | 51.50                   | 49.28 |
| Fett   | 18.12                 | 14.51                   | 14.58 |
| Casein | 14.44                 | 18.61                   | 15.48 |
| Zucker | 16.80                 | 17.47                   | 17.75 |
| Salze  | 2.60                  | 2.91                    | 2.96. |

Nach dem British Medical Journal (1) ergab eine Analyse von Newnham's condensirter Milch 19 Proc. Wasser, 10 Proc. Casein, 2 Proc. Asche, 69 Proc. Fett, Milchzucker und Rohrzucker. Hiernach liegt der Condensationsgrad zwischen 3 und 4.

Dubrunfaut (2) bereitet *künstliche Milch*, indem Er in einem halben Liter Wasser 40 bis 50 g Zucker (Milchzucker, Rohrzucker, Traubenzucker), 20 bis 30 g Eiweiß (getrocknetes Albumin, auch Gelatine kann angewendet werden) und 1 bis 2 g krystallisirte Soda auflöst. In dieser Lösung bringt Er 50 bis 60 g Olivenöl oder ein anderes eßbares Fett zur Emulsion. Ch. Fua (3) schlägt vor, statt des Olivenöls den flüssigen Antheil des Pferdefettes für die künstliche Milch zu benutzen.

A. Gaudin (4) stellt künstliche Milch her, indem Er ein Gemisch von Fett, das nach Dubrunfaut's Vorschlage durch Wasserdampf und höhere Temperatur gereinigt wurde, mit Gelatine und Zucker in Wasser vertheilt.

Nach einem von Gubler (5) erstatteten Bericht über

(1) Pharm. J. Trans. [3] 1, 606. — (2) Compt. rend. 72, 84. — (3) Compt. rend. 72, 109. — (4) Compt. rend. 72, 108; Monit. scientif. [8] 1, 82. — (5) Monit. scientif. [3] 1, 84.

die Ersatzmittel der Milch erhält man durch Zerreiben eines ganzen Ei's mit 6 g gepulvertem Zucker und nachheriges langsames Einrühren von 100 g lauwarmem Wasser eine Emulsion, welche, wenn auch nicht ganz das Ansehen, so doch die hauptsächlichsten Ernährungseigenschaften einer guten Kuhmilch bietet.

Milch.

Victor Jagielski (1) veröffentlichte eine längere Abhandlung über den *Kumiss*. Er hatte Gelegenheit, in den russischen Steppen den Genuß dieser Flüssigkeit und ihre Wirkung auf den menschlichen Körper zu studiren. Er weist darauf hin, daß Kumiss durch längeres Aufbewahren in Flaschen sich wesentlich verändere, daß der Gehalt an Alkohol und Kohlensäure mit der Zeit zunähme auf Kosten der festen Bestandtheile der Stutenmilch und daß bei dieser Veränderung sich gleichzeitig Säuren, namentlich Milchsäure, Essigsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure bilde. Der Kumiss in den verschiedenen Stadien der Gährung wirkt verschieden auf den menschlichen Körper ein und bei verschiedenen Krankheiten ist deshalb verschieden alter Kumiss zu verwenden. Auch aus Kuhmilch ist Kumiss zu bereiten, aber wegen des viel größeren Gehaltes an Casein ist dieses Getränk wesentlich verschieden von Pferdemichekumiss. — Der aus Kumiss durch Destillation gewonnene Alkohol geht unter dem Namen „Aracu“.

Dubrunfaut (2) nimmt dem zu Speisezwecken bestimmten *Fette* den unangenehmen Geruch, indem Er dasselbe auf 140 bis 150° C. erwärmt und dann eine kleine Menge von Wasser hinzufügt. Durch die Wasserdämpfe werden die flüchtigen riechenden Fettsäuren entfernt. Verf. behandelte so Talg und Rüböl.

Fette.

Denselben Gegenstand bearbeiteten A. Wurtz und E. Willm (3). Sie erreichen die Entfernung der riechen-

(1) Pharm. J. Trans. [3] 1, 861 u. 885. — (2) Compt. rend. 32, 87 u. 57. — (3) Compt. rend. 32, 57.

**Fette.** den Stoffe aus dem Rüböl durch Einführung eines Dampfstromes von 116 bis 120° C. in das Oel. Waschen mit einer verdünnten warmen Lösung von Soda soll die Reinigung des Oeles beschleunigen.

Ch. F u a (1) erreicht die Reinigung von rohem Fett durch einfaches Erhitzen bis zur Zerstörung der riechenden Substanzen und häutigen Beimengungen.

H. V o h l (2) giebt folgendes Verfahren an zum *Extrahiren von thierischen Fetten*. Das rohe Fett wird mechanisch gereinigt, in Würfel geschnitten und dann mit kaltem, wo möglich kalkfreiem Wasser gewaschen, bis dieses farblos abfließt. Sodann wird das Fett in einem Steingutgefäße, das durch Dampf auf den Schmelzpunkt des Fettes erhitzt worden ist, mit ganz verdünnter Salzsäure behandelt (3 Pfd. Säure von 1.12 spec. Gew. auf 100 Pfd. Wasser), während auf dem Fett ein durchlöcherter Steingutdeckel liegt. Die verdünnte Säure greift die Membran so an, daß das geschmolzene Fett austritt und sich über dem Steingutdeckel ansammelt, während durch diesen die Häute vom Fett zurückgehalten werden. Das Fett wird mit warmem Wasser gewaschen, zuletzt unter Zusatz von etwas Magnesiumcarbonat. Das Fett wird nachher in Canadol gelöst und nachdem diese Lösung von dem Wasser ganz getrennt ist wird das Lösungsmittel abdestillirt. Das so erhaltene Fett ist weiß, ist geruchlos, ist frei von Wasser und stickstoffhaltiger Substanz und hält sich jahrelang unverändert. So isolirtes Fett zeigte folgende spec. Gewichte :

| Rinderfett | Ochsennierenfett | Hammelfett | Schweinefett |
|------------|------------------|------------|--------------|
| 0.91890    | 0.93057          | 0.92749    | 0.93861.     |

A. Boillot (3) reinigt Talg, indem Er das Fett mit Kalkwasser kocht (1 kg Talg auf 2 l Kalkwasser) und das Gemisch nach dem Erkalten presst. Das so ausgepresste

(1) Compt. rend. 73, 59. — (2) Dingl. pol. J. 202, 254. —  
(3) Compt. rend. 73, 36.

Oleïn dient als Lampenöl, das Stearin liefert ausgezeichnete Lichter. Beide Theile müssen durch Behandlung mit ganz verdünnter Säure von Kalk gereinigt werden.

Fette.

Die Firma Weifs u. Comp. in *Lyon* (1) gewinnt die von der aus dem Fette abgeschiedenen Oelsäure gelöste *Stearinsäure* dadurch, daß sie die Oelsäure längere Zeit bei einer Temperatur von 5° C. stehen läßt und nachher das durch die krystallinische Stearinsäure dicklich gewordene Gemisch in Centrifugen abschleudert. — Die Temperatur von 5° C. wird in dem Krystallisationsraume erhalten durch Wasser, das durch Zusatz von Eis gekühlt und durch eine Röhrenleitung geführt wird, welche die Krystallisationsgefäße umgiebt.

J. Lawrence Smith (2) veröffentlichte eine längere Abhandlung über die Geschichte der *Stearinfabrikation*.

H. Fleck (3) beschreibt eine Methode der *Schnelltrocknung von Leim*. Er benutzt die bekannte Thatsache, daß manche Substanzen dem Leim Wasser entziehen, ihn so aus einer Lösung abscheiden. Diese Wirkung üben namentlich: schwefels. Ammoniak, Bittersalz, unterschwefligs. Natron, Glaubersalz, Zink-, Eisen-, Kupfer-, Mangavitriol und Alkohol; unbrauchbar für diese Anwendung sind Kochsalz (überhaupt alle Chloride), Salpeter und Nitrate im Allgemeinen, Potasche, Soda, Ammoniak, ätzende Alkalien, Säuren, organische Salze. — Fügt man zu geschmolzener Leimgallerte eine concentrirte Lösung von schwefels. Ammoniak oder unterschwefligs. Natron, so scheidet sich der Leim in Form eines Gerinsels ab, welches an der Luft rasch trocknet, ohne zu faulen. Schmilzt man die ausgesalzene Masse, welche noch etwa 18 Proc. Wasser enthält, mit frischer Leimgallerte (80 bis 90 Proc.

Leim.

(1) Monit. scientif. [3] 11, 837; Dingl. pol. J. 201, 181. —

(2) Chem. News 22, 16, 31, 54; Am. Chemist [2] 11, 414 — (3) Dingl. pol. J. 201, 364.

**Leim.** Wasser) zusammen, so bekommt man einen halbweichen, leicht löslichen Leim. Der Leim bleibt auch nach dem Aussalzen in Wasser löslich und behält seine Bindekraft. Aus den Wässern, aus denen der Leim gefällt ist, kann man durch Verdampfen die Salze wieder gewinnen. Eine andere Methode des Aussalzens ist die, daß man in einen Holzkasten Schichten von den genannten Salzen und in Leintücher eingeschlagene Leimgallertetafeln bringt. Die Salze entziehen dann dem Leim das Wasser, es entstehen Salzlösungen, die man abfließen läßt und der Leim ist in den Tüchern so weit entwässert, daß er auch im Winter auf luftigen Böden schnell trocknet, ohne zu faulen. Man hat also nach dieser Methode die Möglichkeit, die Leimfabrikation das ganze Jahr hindurch zu betreiben. Der Leim wird bei der Behandlung allerdings trübe; Fleck schlägt für diese Leimsorte den Namen „Kernleim“ vor. Diese Trübung hat die Abscheidung des Leims durch Alkohol für Gelatinefabrikation nicht praktisch werden lassen. Fleck beobachtete übrigens, daß die Gelatine in einem Raume getrocknet, der auf 50° R. geheizt war, klar und durchsichtig wird.

**Efsbare  
Erde.**

C. Schmidt (1) untersuchte zwei *efsbare Erden*. Die eine aus *Lappland* bildete ein weißes leichtes, talkartiges Pulver und wird als Zusatz zum Brodmehl verwendet; sie erwies sich als ein kalireicher Glimmer, der in Säuren sich nicht löste. — Die zweite Erde stammte aus Südpersien, sie heißt „G'hel i G'iveh“, bildet weiße, hier und da etwas graue Knollen, welche 66.96 Proc. Magnesiumcarbonat und 23.63 Proc. Calciumcarbonat enthalten. Verf. glaubt, daß diese Erde gebildet sei durch das Zusammenströmen zweier Wässer, von denen das eine Chlormagnesium und Chlorcalcium, das andere Soda enthielt. Diese persische Erde

(1) N. Petersb. Acad. Bull. 18, 203; Chem. Centr. 1871, 454.

wird auch ins Brod gebacken, aber auch für sich gegessen.

W. Schultze (1) theilt mit, daß die Methode der Bestimmung des *specifischen Gewichtes von Kartoffeln* unter Anwendung von Kochsalzlösung genaue Resultate gäbe, wenn man möglichst gleich große Kartoffeln zu dem Versuche verwende, bei Benutzung ungleich großer Kartoffeln ist die Methode ganz unbrauchbar. Ueberhaupt zieht Er die Wägung von Kartoffeln in der Luft und im Wasser zur Bestimmung des spec. Gewichtes vor.

Nahrungs-  
mittel, ve-  
getabil-  
sche.  
Kartoffeln.

V. Labarre (2) *conservirt Kartoffeln*, indem Er sie mit gasförmiger schwefliger Säure imprägnirt.

Louvel (3) hat sich durch Versuche überzeugt, daß das *Getreide* am sichersten *aufbewahrt* wird in luftleeren Räumen. Das Leben von Insecten und die Entwicklung von Schimmelpilzen ist in der Luftleere nicht möglich, vor ihnen wird also das Getreide geschützt ohne irgend wie in seiner Keimkraft und Verwendbarkeit verändert zu werden.

Aufbewah-  
rung von  
Getreide.

A. H. Church (4) hat eine Probe von Chapman's *Weizenmehl vom ganzen Korn* untersucht. Es enthielt 2.11 bis 2.12 Proc. Stickstoff, was einem Gehalt von 13.39 Proc. Proteinsubstanzen entspricht. Ferner 1.04 Proc. Asche mit 51.8 Proc. Phosphorsäure (gewöhnliches Weizenmehl enthält 0.6 Proc. Asche und 46.2 Proc. Phosphorsäure; das Korn enthält 1.6 Proc. Asche).

Mehl.

Auch H. Ludwig (5) beschäftigte sich mit *Mehluntersuchung*.

(1) Dingl. pol. J. 200, 26. — (2) Compt. rend. 72, 161. — (3) Compt. rend. 72, 120. — (4) Chem. News 24, 100; Chem. Centr. 1871, 606. — (5) Arch. Pharm. [2] 147, 1 u. 106; Dingl. pol. J. 200, 178; Chem. News 24, 160.

Mehl.

W. Dankworth (1) hat die von Bamibhl (2) beschriebene Methode der *Mehluntersuchung* geprüft und brauchbar gefunden. 10 g Roggenmehl mit 1 g (ausgohrener und völlig ausgewaschener) Weizenkleie gemengt gab nach dem Auswaschen mit destillirtem Wasser, das in einem Seidenbeutel aus Müllertuch Nr. 12 vorgenommen wurde, bis zum Aufhören des Milchigwerdens einen :

|                                                            |                   |
|------------------------------------------------------------|-------------------|
| Rückstand von . . . . .                                    | 0.5 bis 0.8 Proc. |
| Reines Weizenmehl ebenso behandelt . . . . .               | 7.0 „ 8.0 „       |
| Gemisch von 7.5 g Roggenmehl u. 2.5 g Weizenmehl . . . . . | 1.0 „ 2.0 „       |
| Gemisch von gleichen Theilen beider Mehlsorten . . . . .   | 3.0 „ 3.5 „       |

Das waren die Durchschnitte von je drei Proben. — Eine der Verfälschung mit Roggenmehl verdächtige Weizenmehlsorte hinterließ nach der gleichen Methode behandelt 1.0 bis 2.2 Proc., es war daher eine Mischung von 70 bis 75 Proc. Roggenmehl und 25 bis 30 Proc. Weizenmehl.

Ch. Tellier (3) verwendet den *Reis* zum Brodbacken in gekochtem Zustande. Zu dem Reisbrei setzt Er das Mehl zu.

Verfälschung  
von Nah-  
rungsmitteln.

Walter Morris (4) bespricht die *Verfälschung von Nahrungsmitteln* und ihre Entdeckung durch das Mikroskop. Er berücksichtigt in Seiner Abhandlung die Fälschung von Pickels, Brod, Kaffee, Cichorien, Thee, Cacao, Zucker, Senf und Pfeffer.

Stärke-  
zucker.

C. Krötke (5) giebt an, daß bei der Fabrikation von *Stärkesyrup und Stärkezucker* ein Zusatz von Salpetersäure zu dem Gemisch von Stärke und Schwefelsäure den Zuckerbildungsproceß wesentlich beschleunige. Um *Syrup* herzustellen wendet man auf 30 Centner nasse Stärke 30 Pfd. Schwefelsäure und 4 Pfd. Salpetersäure an; bei der Ge-

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 20, 594; Arch. Pharm. [2] 145, 47. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 1, 397. — (3) Compt. rend. 72, 109. — (4) Chem. News 34, 197. — (5) Dingl. pol. J. 200, 139; Chem. Centr. 1871, 183; Pol. Centr. 1870, 1689.

winnung von *festem Zucker* verwendet man auf 30 Centner Stärke 45 Pfd. Schwefelsäure und 6 Pfd. Salpetersäure. Man kocht auf Syrup nur so lange, bis die Flüssigkeit eben durch die Jodlösung nicht mehr violett oder roth, sondern rein braun gefärbt wird. Bei der Herstellung von festem Zucker kocht man gerade noch einmal so lange, als bis zum Eintreten der genannten Reaction gekocht werden mußte. In Bezug auf die Operation und Apparate sei auf das Original verwiesen.

J. P. Carson (1) giebt eine Beschreibung der *Zuckerfabrikation in Texas*. Der Saft, der von der Rohrpresse abläuft, wird zunächst mit gasförmiger schwefliger Säure in innige Berührung gebracht, dann in Scheidepfannen mit Kalk behandelt und endlich systematisch eingedampft bis zur Krystallisation. Aus den Krystallkuchen läßt man die Melasse abfließen und versendet dann beide getrennt von einander. Die Campagne beginnt im November und ist um Weihnachten, vor Beginn der heißen Zeit, beendet.

**Zucker-  
Zuckerfabri-  
kation in  
Texas.**

W. Wadsworth (2) macht den Vorschlag, an Stelle der Rüben *Melonen zur Zuckergewinnung* zu benutzen. Er weist darauf hin, wie die leichte Cultur, die Reinheit des Saftes, die Leichtigkeit in der Saftgewinnung u. s. w. entschieden für die Verwendung der Melonen in den Zuckerfabriken sprächen.

**Zucker aus  
Melonen.**

C. A. Gößmann (3) berichtete über die *Rübenzuckerindustrie in Massachusetts*.

**Rüben-  
zuckerfabri-  
kation.**

B. Corenwinder (4) untersuchte eine Reihe von italienischen *Zuckerrüben* und verglich dieselben mit guten französischen. Es folgt aus den Untersuchungen, daß die italienischen Rüben arm an Zucker, reich an Salzen, namentlich an Kalisalzen sind. Verf. erwähnt sodann Versuche, welche die Art der Aufnahme von Salzen durch die Rüben aus dem angewendeten Dünger erklären sollen.

(1) Am. Chemist [2] 1, 428. — (2) Chem. News 33, 278. —

(3) Am. Chemist [2] 1, 881 u. 899. — (4) Compt. rend. 33, 95.



Saftgewinnung durch Diffusion.

C. Stammer (1) bespricht das Robert'sche *Diffusionsverfahren zur Gewinnung von Zucker aus den Runkelrüben* und schildert die Arbeit mit den älteren Diffusionsbatterien.

J. Robert (2) schildert einen von ihm construirten *Diffusionsapparat* zur Gewinnung des Rübensaftes. Dieser continuirlich wirkende Apparat ist bestimmt, die früher vom Verf. vorgeschlagenen Diffusionsbatterien, die aus einer größeren Anzahl von Gefäßen zusammengesetzt waren, zu ersetzen. Ohne Abbildung ist der Apparat nicht zu beschreiben.

W. Freyn (3) berichtet über die von Schulz in Kollin (Böhmen) *ausgeführte Diffusionsmethode*. Dieselbe benutzt den älteren Apparat von Robert, unterscheidet sich in ihren Operationen aber dadurch vom Robert'schen Verfahren, daß die Schnitte trocken in die Diffuseure eingeführt werden, daß die Flüssigkeiten von unten in die Gefäße gepresst werden, so daß keine Klumpenbildung möglich ist, und endlich dadurch, daß die Diffusionsflüssigkeiten nur auf 40 bis 50° R. erwärmt werden. Die mit der Methode erzielten Resultate sprechen für das Verfahren.

Knochenkohle in Zuckerfabriken.

Wallace (4) bespricht die Eigenschaften der *Knochenkohlen für Zuckerraffinerien*. Gute Knochenkohle aus beim Entfetten nicht zu stark gekochten Knochen enthält im Durchschnitt 11.0 Proc. kohlige Substanz, 80.0 Calcium- und Magnesiumphosphat, 8.0 Calciumcarbonat, 0.2 Calciumsulfat, 0.4 Alkalisalze, 0.1 Eisenoxyd und 0.3 Kieselsäure. Der Wassergehalt beträgt etwa 10 Proc. Die kohlige Substanz enthält außer Kohlenstoff auch Stickstoff und Wasserstoff; etwa  $\frac{1}{10}$  der „Kohle“ besteht aus Stickstoff in

(1) Aus *Traité de la Fabrication du sucre*, Paris 1871; Dingl. pol. J. 200, 127. — (2) Dingl. pol. J. 201, 257. — (3) Dingl. pol. J. 201, 262. — (4) Aus *Sugar Cane durch Syccerie indigène* 1871, 261, 297, 318; Dingl. pol. J. 201, 159.

frischen Knochenkohlen, alte enthalten viel weniger, etwa  $\frac{1}{40}$  der „Kohle“ besteht in ihnen aus Stickstoff. Der Wasserstoffgehalt der Knochenkohle ist sehr gering, in einer Probe fand Wallace 0.034 Proc. — Frische Kohle enthält oft Ammoniak in Form von Schwefelammonium. Durch sorgfältiges Auswaschen kann man dasselbe entfernen. — Von frischer Kohle nimmt eine Tonne (1016 kg) einen Raum von 1.333 bis 1.560 cbm ein, alte Kohle ist viel dichter, von ihr füllt das gleiche Gewicht nur 0.794 bis 1.135 cbm. Das spec. Gewicht der alten Kohle ist indessen wenig höher als das der neuen (alt 2.857, neu 2.822). Die Veränderung der Kohle bei der Wiederbelebung besteht darin, daß ihre Poren verengert werden; das ist um so mehr der Fall, je höher die Temperatur beim Glühen getrieben wurde. Ganz rationell sind deshalb die neueren Glühmethoden, bei denen nur wesentlich ein Trocknen vorgenommen wird. Die Verengerung der Poren wird aber nicht allein durch das Erhitzen bewirkt, die organischen, aus den Zuckersäften aufgenommenen Substanzen verkohlen beim Glühen und vermehren den Kohlenstoffgehalt. Alte Knochenkohle kann 15, ja 21 Proc. „Kohle“ enthalten. Durch anhaltendes Auskochen vor dem Glühen muß man der Knochenkohle die aufgenommenen organischen Substanzen entziehen. — Die Entfernbarekeit des Gypses hängt wesentlich von dem zum Waschen benutzten Wasser ab. Ist dieses selbst gypshaltig, so kann durch das Waschen der Gypsgehalt bis auf 2 Proc. steigen. Ähnlich lagert sich aus dem Wasser leicht Calciumcarbonat auf der Kohle ab. — Die Absorption der färbenden Substanzen aus Zuckerlösungen durch die Knochenkohle wird nach des Verfassers Ansicht namentlich durch die stickstoffhaltige kohlige Substanz bedingt. Außerdem ist von großer Wirksamkeit der Gehalt der Kohle an Calciumcarbonat, durch welches jede schädliche Säurebildung in den Säften vermieden wird. Damit die Kohle diese letztere Wirkung ausüben kann muß sie wenigstens 3 Proc.

Knochen-  
kohle in  
Zucker-  
fabriken.

schon-  
ble in  
isoe-  
rison.

Calciumcarbonat enthalten. Wächst der Gehalt an dieser Substanz, so muß durch Salzsäure für deren Entfernung gesorgt werden. Besonders zweckmässig ist dazu die Methode von Beanes, der die gebrauchte Knochenkohle mit gasförmiger Salzsäure sättigt, den Ueberschuss des Gases an der Luft verbrauchen läßt und schliesslich die gebildeten Chloride mit Wasser auszieht. — Eine sehr gleichmässige Behandlung der gebrauchten Knochenkohle mit Salzsäure erreicht man auch nach Gordon, indem man die Kohle in Cylinder füllt, aus diesen die Luft auspumpt und nun einen Regen von verdünnter Salzsäure in den Cylinder treten läßt. — Eine sehr unangenehme Eigenschaft der Knochenkohle ist ihre oxydirende Wirkung, die namentlich schädlich hervortritt beim Ausstüßen der Filter. Man vermeidet eine Veränderung der Säfte durch diese Wirkung der Kohle, wenn man die filtrirten Säfte auf mindestens 65-5 C. erwärmt und nachher die Kohle 10 bis 12 Stunden mit kochendem Wasser ausstüßt. — Schliesslich bespricht Wallace die Oefen, die man zum Ausglühen der Kohle bei der Wiederbelebung benutzt. Die Oefen, in denen die Kohle durch erhitzte Röhren nach unten vorrückt, haben den Uebelstand, daß die beim Glühen entweichenden Gase durch die hohe Schicht der in dem oberen Theile des Ofens trocknenden Kohle zurückgehalten werden. Gordon construirte einen Ofen, in dem besondere enge Röhren angebracht waren, um die Gase fortzuführen. Nach des Verfassers Ansicht sind aber Oefen mit rotirenden Retorten vorzuziehen, wie sie von Cowan, Torr, Bringe, Gordon, Norman in Vorschlag gebracht sind. Namentlich der Ofen von Gordon, bei dem die Kohlen zuerst auf einer Reihe von Stufen getrocknet werden, ehe sie in den glühenden rotirenden Cylinder kommen, ist sehr zweckmässig, derselbe kann continurlich betrieben werden. Immer soll man die Temperatur nur so hoch treiben, daß ein vollständiges Austrocknen der Kohlen erreicht wird, ein

lebhaftes Glühen beeinträchtigt die Güte der wiederbelebten Kohle.

Knochen-  
kohle in  
Zucker-  
fabriken.

K. Stammer (1) spricht über die Kalkverbindungen, welche in der *Knochenkohle* aus über dieselbe filtrirten Zuckersäften aufgenommen werden. Durch Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Kohlen sucht man die Menge von Kalkcarbonat zu bestimmen, die bei der Wiederbelebung der Kohle durch Salzsäure entzogen werden muß. Wenn man die danach berechnete Salzsäuremenge anwendet, wird doch oft nicht alles Kalkcarbonat gelöst, die Salzsäure wird aber vollständig neutralisirt und zwar nicht auf Kosten des Kalkphosphates. Der Kalk muß also noch in einer dritten Form in der gebrauchten Knochenkohle enthalten sein. Durch Behandlung der Kohle mit feuchter Kohlensäure oder Ammoniumcarbonat konnte der Gehalt an Kalkcarbonat nicht vermehrt werden, Aetzkalk war also nicht in der Kohle. Analysen, die Stammer und H. Schulz ausführten, zeigten, daß in jeder gebrauchten Knochenkohle 0·7 bis 3·9 Proc. Kalk vorhanden ist, der weder an Kohlensäure, noch an Phosphorsäure, noch an Schwefelsäure gebunden ist. Dieser Kalk ist verbunden mit organischen Körpern. Schon durch Wasser sind dieselben der Kohle theilweise zu entziehen. Selbst nach dem Glühen entnahm Wasser der Kohle 0·2 bis 0·57 Proc. ihres Gewichtes und der Verdampfungsrückstand dieser Lösung gab beim Glühen 0·13 bis 0·4 Proc. vom Gewichte der Kohle an Kalkcarbonat. Neben diesen löslichen Kalkverbindungen werden unlösliche Combinationen von Kalk und organischen Körpern in noch größerer Menge vorkommen. (Ueber die Natur der organischen Substanzen sagt Stammer nichts, vielleicht ist die Arbeit von Cunze

(1) Zeitschrift des Vereins für Rübensuckerindustrie im Zollverein 1871, 832; Zeitschr. Chem. 1871, 474.

und Reichardt (1) geeignet, darüber Aufschluss zu geben.)

A. Vivien (2) lieferte eine längere Abhandlung über die Verwendung der *Knochenkohle* in Zuckerfabriken. Er bespricht die Veränderung, welche die Rübenbestandtheile bei der Behandlung mit Kalk erfahren, und zeigt, wie keine andere Substanz im Stande ist die nachherige Reinigung der Säfte durch Absorption zu bewirken, als eben die Knochenkohle.

Reinigung der  
Säfte durch  
schweflige  
Säure.

P. Schulze (3) suchte die *Wirkung der schwefligen Säure auf Zuckersäfte*, welche bekanntlich A. Seyferth (4) empfahl, zu erkennen. Er untersuchte eine Reihe von Zuckersorten, die nach Seyferth's Verfahren dargestellt waren, und verglich dieselben mit Zuckern, welche ohne schweflige Säure erhalten waren. Danach erklärt Schulze, daß die schweflige Säure nichts bewirke, als eine oberflächliche Bleichung des Zuckers. Eine Zunahme des Schwefelsäuregehaltes in der Asche des Zuckers konnte nicht erkannt werden; dagegen gelang es dem Verf., in den mit schwefliger Säure fabricirten Zuckern freie schweflige Säure, wenn auch in quantitativ nicht bestimmbarer Menge, nachzuweisen.

B. Dureau (5) giebt an, daß das Seyferth'sche Verfahren auch in Frankreich eingeführt ist und spricht sich günstig über dasselbe aus.

Decken der  
Zuckerbrode.

Der früher von O. Čech (6) erwähnte Apparat, welchen J. Kodl und J. Juge construirten, um *Zuckerbrode unter Druck auszudecken*, ist jetzt von den Patentinhabern selbst in einer ausführlichen, von Abbildungen verdeutlichten Abhandlung (7) beschrieben.

(1) Jahresber. f. 1870, 1199. — (2) Monit. scientif. [3] 1, 411. — (3) Dingl. pol. J. 200, 281. — (4) Jahresber. f. 1870, 1202. — (5) Bull. soc. chim. [2] 16, 371. — (6) Jahresber. f. 1870, 1203. — (7) Dingl. pol. J. 200, 186.

G. Lunge (1) beschreibt eingehend die Methode zur Gewinnung von Zucker aus Melasse unter Benutzung von Baryt. Zu einem bestimmten Volum heiß concentrirter Barytlösung läßt man die entsprechende Menge Melasse fließen. Der nach kurzer Zeit entstehende feste Kuchen wird auf Leintücher zum Ablaufen der Mutterlauge gelegt. Die abfließende Lösung, welche nicht krystallisirbaren Zucker enthält, läßt man unter Zusatz von Schwefelsäure vergähren und später destillirt man den Alkohol ab. Der zurückbleibende Zuckerbaryt wird zuerst mit Wasser gewaschen und dieses Waschwasser mit der schwefelsauren Schlempe aus den Destillirblasen gemischt. Man bekommt so Baryumsulfat als Niederschlag und in der Lösung bleiben Alkalisalze oder freie Alkalihydrate, die vorher in der Melasse enthalten waren. Durch Verdampfen und Calciniren des Rückstandes verarbeitet man diese Lösung auf Potasche. Der reine Zuckerbaryt wird mit Kohlensäure (aus den Gärbottichen) zersetzt und der entstandene kohlens. Baryt von der Zuckerlösung durch ein System von mit einander durch Ueberlauf verbundenen Gefäßen getrennt. Das Baryumcarbonat wird direct wieder in Aetzbaryt verwandelt, die Zuckerlösung aber wird von der kleinen Menge in ihr gebliebenen Schwefelbaryums befreit durch Zusatz von Zinkvitriol und der geringe Ueberschuß von Zinkvitriol wird gefällt mit Thonerdesulfat, wodurch das Zink in ein schwer lösliches Doppelsalz (?) verwandelt werden soll.

Zucker aus  
Melasse.

Der Abbé Moigno (2) veröffentlichte eine Abhandlung über die verschiedenen Methoden der Saccharimetrie, wie sie von Payen, Barreswil, Fehling, Feltz und Peligot vorgeschlagen wurden.

Sacchari-  
metrie.

(1) Dingl. pol. J. 303, 164. — (2) Saccharimétrie optique, chimique et mélaissométrique, Paris 1871; Monit. scientif. [8] 1, 824 u. 898; Chem. News 33, 804; 34, 9.

Bier.  
Malzberei-  
tung.

H. Fleck (1) suchte die Keimung bei der *Darstellung von Malz* zu umgehen. Gequellte Gerste, noch mehr gekeimte, reagiren sauer in Folge eines Gehaltes an sauren Phosphaten oder freier Phosphorsäure. Diese Säure ist vielleicht mehr als die Diastase die Veranlassung zur Bildung von Zucker aus Stärke. Durch Zusatz von Mineralsäuren zur Gerste glaubte Verfasser in kürzerer Zeit und ohne die durch die Keimung bedingten Verluste Malz erzeugen zu können. Er beobachtete, daß die Gerste in Berührung mit Salpetersäure am besten sich halte, daß sie schneller verderbe bei Gegenwart von Salzsäure. Schwefelsäure bei dem Malzen angewandt gab eine Würze, die sehr leicht trebersauer wurde. Verdünnte Salpetersäure ist also sehr geeignet Gerste in Malz zu verwandeln. Das Verfahren von Fleck ist kurz folgendes: 100 Ctr. Gerste übergießt man in einem Bottich mit 58 Ctr. 87 Pfd. Wasser, fügt 1 Ctr. 13 Pfd. Scheidewasser von 40° B. zu, erwärmt das Gemisch auf 40° C. und läßt bei dieser Temperatur unter öfterem Umrühren 72 Stunden stehen. Darauf wäscht man die Gerste mit Wasser rasch ab, schwelkt und darrt sie. Man bekommt so in Zeit von 3 bis 5 Tagen 92 bis 94 Proc. Malz vom Gewichte der Gerste.

Secundäre  
Extractbil-  
dung.

W. Schultze (2) spricht über die Einflüsse der *secundären Extractbildung* in gährenden Maischen. Das Stärkemehl, welches bei der Herstellung der Würze der Ueberführung in Traubenzucker entgeht, wird während und nach der Gährung ganz oder zum Theil in Zucker verwandelt. Verf. zeigt, wie dadurch die Bestimmung des Extractgehaltes vor und nach der Gährung und damit die Ermittlung des Alkoholgehaltes in den vergohrenen Maischen ungenau wird. Es ist hier nicht der Ort Schultze bei Seinen interessanten, meist mathematischen Entwicke-

(1) Der Bierbrauer 1870, Nr. 8; Dingl. pol. J. 1870, 145; Chem. Centr. 1871, 109. — (2) Dingl. pol. J. 1871, 438.

lungen im Einzelnen zu folgen, es mag nur darauf aufmerksam gemacht werden, daß Er die in Deutschland der Steuerverhältnisse wegen angewandte Dickmaischmethode verwirft, daß Er, um eben die Einflüsse der secundären Extractbildung zu beseitigen, entschieden Dünmmaischen, bei denen zu der Maische gleich das Zukühlwasser gesetzt wird, vorzieht.

C. Arnoldi (1) schlägt vor, *Weingeist* in der Weise Weingeist.  
Entfusselung. zu *entfusseln*, daß man denselben von einer Stärke von 85 Proc. zuerst über Kalilauge rectificirt, das erhaltene Destillat mit frisch ausgeglühter Kohle einige Tage stehen läßt und davon abfiltrirt.

Hervé Mangon (2) schildert den Apparat, welchen Wein.  
Erhitzen von  
Wein. Giret und Vinas construiert haben zum *Erhitzen des Weines behufs der Conservirung desselben*. Nach Pasteur muß ein Wein, damit er haltbar wird, auf 55 bis 60° C. erhitzt werden. Dabei darf kein Theil des Weines auf eine höhere Temperatur kommen, wenn er nicht den Kochgeschmack annehmen soll; man darf deshalb den Wein nie direct mit Dampf erhitzen, sondern muß ein Wasserbad zu Hülfe nehmen. Der Erhitzungsapparat muß dicht geschlossen sein, damit keine flüchtigen riechenden Bestandtheile aus dem Weine ausgetrieben werden und damit der erhitzte Wein vor der Berührung mit der Luft geschützt ist. Endlich darf der Wein nirgends mit Kupfer in directe Berührung kommen; die Flächen, über welche der Wein geführt wird, müssen leicht verzinnt werden können und müssen so eingerichtet sein, daß man sich leicht von der guten Beschaffenheit der Zinnschicht überzeugen kann. Alle diese Bedingungen sind bei dem Apparate von Giret und Vinas erfüllt. Er besteht aus zwei Theilen, dem Erhitzungsapparat und dem Kühler. Beide

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1870, 401. — (2) Bull. Soc. d'encouragem. 1870, 422; Dingl. pol. J. 221, 550.



sind senkrecht stehende Cylinder, in denen der Wein durch ringförmige Kästen von der Höhe der Cylinder circulirt. Der Wein umspielt zuerst den genannten Kasten im Kühler, geht von da in den Erhitzungsapparat, wo er den ringförmigen Kasten durchläuft, der von aussen durch Wasser auf 55 bis 60° erwärmt wird, geht dann in den ringförmigen Kasten des Kühlers und verlässt den Apparat, nachdem er durch den nachströmenden Wein abgekühlt ist.

Weinsäure.

M. Kurtz (1) giebt eine eingehende Beschreibung der *Weinsäurefabrikation*. Die geschilderte Verarbeitung von rohem Weinstein bietet nichts neues, es mag hier genügen die Darstellung von Weinsäure aus dem Geläger zu erwähnen, welches sich nach der Hauptgährung in den Weinfässern findet. Dieser Absatz besteht aus Hefe und Weinstein, enthält aber nicht unbedeutende Mengen von Wein aufgesogen. Wird das Geläger (im Frühjahr) feucht verarbeitet, so destillirt man zuerst den Alkohol ab, der zu Liqueurfabrikation sehr geeignet ist. Den Rückstand in der Blase kocht man mit Wasser und Salzsäure aus, lässt die Lösung sich klären und neutralisirt sie nachher mit Kreide, wodurch alle Weinsäure direct als Calciumsalz niedergeschlagen wird, dessen Verarbeitung auf Weinsäure die gewöhnliche ist. Trocknet man das Geläger zuerst durch Pressen, so fällt die Destillation fort, im Uebrigen ist die Behandlung der Substanz die oben geschilderte. Der nicht gelöste Antheil des Gelägers kann auf Rebschwarz (Frankfurter Schwarz) oder auf Potasche verarbeitet werden.

Essig.

Breton-Laugier (2) beschreibt die in Orleans nach Pasteur's Vorschrift jetzt übliche *Essigfabrikation* aus Wein. Er bestätigt alle Angaben von Pasteur, macht auf die grossen Verdienste aufmerksam, die dieser Chemiker sich um die Essigfabrikation erworben hat. Neu ist in dem

(1) Chem. Centr. 1871, 713. — (2) Ann. chim. phys. [4] 33, 311; Dingl. pol. J. 301, 67.

Aufsätze die Bemerkung, daß nur guter, namentlich ganz klarer (filtrirter) Wein benutzt wird und daß man den fertigen Essig haltbar machen kann, indem man ihn so stark erhitzt, daß die Reste von *Mycoderma aceti*, die noch in demselben enthalten sind, getödtet werden.

In einem mit „M.“ unterzeichneten Aufsätze (1) wird Trauben- und Obstwein. behauptet, daß Traubenwein und Obstwein (Aepfel- und Birnenmost) von einander dadurch unterschieden seien, daß im Traubenwein die Phosphorsäure an Magnesia, dagegen im Obstwein an Kalk gebunden sei. Wenn man zu 9 Th. Wein 1 Th. Ammoniak setzt, schüttelt und dann 12 Stunden stehen läßt, so lagert der Obstwein an der Wandung des Gefäßes einzelne ausgebildete Krystalle von  $\text{CaHPO}_4$  ab, während der Traubenwein einen scheinbar amorphen, erst unter dem Mikroskop als aus sternförmig angeordneten kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag liefert von  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ .

A. Scheurer-Kestner und Ch. Meunier (2) haben Heizung und Beleuchtung. Verbrennungswärme von Kohlen. die *Verbrennungswärme von zwei englischen Steinkohlen* bestimmt. Die eine Kohle hinterließ 82·08 Proc. Koks, enthielt 9·07 Kohlenstoff in Form von Kohlenwasserstoffen und 82·01 nicht flüchtigen Kohlenstoff. Im Calorimeter verbrannt ergab sie eine Verbrennungswärme = 8780 cal. 1 kg der Kohle verdampfte bei der technischen Prüfung 8·826 l Wasser. Die zweite Kohle hinterließ 81·16 Proc. Koks, enthielt 5·14 Kohlenstoff in Form von Kohlenwasserstoffen und 87·35 Proc. nicht flüchtigen Kohlenstoff. Im Calorimeter verbrannt ergab sie eine Verbrennungswärme = 8949 cal. 1 kg der zweiten Kohle verdampfte

(1) N. Jahrb. Pharm. 33, 314. — (2) Compt. rend. 33, 1061; Bull. soc. chim. [2] 13, 21; Chem. Centr. 1871, 754.

Verbren-  
nungswärme  
von Kohlen.

bei der technischen Prüfung 9.076 l Wasser. Diese beiden Kohlen bestätigen die von den Verfassern aus Ihren früheren (1) Arbeiten gefolgerten Gesetze, daß die Zunahme des Wasserstoffgehalts keine Steigerung der Verbrennungswärme bedingt und daß die Verbrennungswärme der Steinkohlen größer ist, als sie aus den Bestandtheilen der Kohlen berechnet werden kann.— Dieselben bestimmten die Verbrennungswärme von 6 *Braunkohlen* (2), die zum Theil aus Frankreich, zum Theil aus Böhmen stammten. Die Verbrennungswärme schwankte zwischen 6300 und 7900 cal. Aus dem Vergleich dieser Wärmemengen mit der chemischen Zusammensetzung der Lignite ergibt sich, daß die Verbrennungswärme der Braunkohlen kleiner ist, als die aus den Elementarbestandtheilen berechnete, daß sie aber größer ist, als sie nach dem Gesetz von Dulong berechnet werden kann. Steinkohlen und Braunkohlen sind also durch ihre Verbrennungswärmen wesentlich von einander verschieden, bei den ersten ist die beobachtete größer, bei den zweiten kleiner, als die theoretisch berechnete.— Dieselben (3) bringen eine Erwiderung auf die Kritik, welche C. Schinz (4) über Ihre früheren Untersuchungen veröffentlichte; Sie suchen die Einwürfe von Schinz einzeln zu widerlegen, sprechen aber zum Schluss aus, daß Sie selbst den Gegenstand durch Ihre Untersuchungen nicht für erledigt hielten und sprechen den Wunsch aus, es möchten durch experimentelle Untersuchungen von anderen Seiten Ihre Resultate controlirt werden.

C. Schinz (5) erhält Seine Einwürfe gegen die Angaben von Scheurer-Kestner und Meunier aufrecht.

(1) Jahresber. f. 1870, 1219. — (2) Compt. rend. 73, 1332; Chem. Centr. 1871, 826. — (3) Dingl. pol. J. 200, 457. — (4) Jahresber. f. 1870, 1221. — (5) Dingl. pol. J. 201, 205.

H. Maw (1) giebt eine durch Zeichnungen unterstützte Beschreibung des von Crampton construirten Ofens zum <sup>Ofen für Kohlenstaub.</sup> Verbrennen von Kohlenstaub.

Osc. Jacobsen (2) untersuchte einen aus der Nähe <sup>Torf.</sup> von Hör in Schonen stammenden *Torf*. Nur in den oberen Schichten des gleichmäßig schwarzbraun gefärbten Torfes konnten noch Ueberreste des Torfmooses erkannt werden, die unteren Schichten von glänzendem Schnitt enthielten nur noch einige grössere Stücke von Holz. Der dichtere untere Torf besaß ein spec. Gew. 1.07; bei 100° verlor er 11.5 Proc. Feuchtigkeit; bei 100° getrocknet enthielt der Torf 5.02 Proc. Asche, 51.38 Proc. Kohlenstoff, 6.49 Proc. Wasserstoff, 1.68 Proc. Stickstoff und 35.43 Proc. Sauerstoff; die Asche enthielt 1.50 Proc. Kali, 0.58 Proc. Natron, 20.75 Proc. Kalk, 1.42 Proc. Magnesia, 6.60 Proc. Thonerde, 17.34 Proc. Eisenoxyd, 1.55 Proc. Schwefelsäure, 0.67 Proc. Chlor, 6.50 Proc. lösliche Kieselsäure, 0.42 Proc. Phosphorsäure, 8.43 Proc. Kohlensäure, 33.50 Proc. Unlösliches (Sand) und Spuren von Mangan. — Verf. konnte dem Torf mit Aether kein Paraffin entziehen. Benzol zog mehr aus, als Aether. Alle diese löslichen Substanzen waren sauerstoffhaltige Harze. Der in Aether und Alkohol unlösliche, in Benzol lösliche Theil dieses Harzes stimmte in seinen Eigenschaften mit Mulder's Deltaharz überein. Es schmilzt bei 70° und enthält 81.03 Proc. Kohlenstoff und 11.98 Proc. Wasserstoff. Aus der heißen alkoholischen Lösung kann ein bei 74 bis 75° schmelzendes, in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Harz erhalten werden. Die Torfharze sind nach des Verf. Ansicht (die mit derjenigen von Mulder übereinstimmt) Producte der Torfbildung. Diese Ansicht wird durch die Beobachtung unterstützt, daß aus den unteren älteren Schichten 3.26 Proc.,

(1) Aus Engineering 1871, 217; Dingl. pol. J. **200**, 358. —

(2) Ann. Chem. Pharm. **157**, 240; Zeitschr. Chem. 1871, 214. —

aus den oberen nur 2·5 bis 2·7 Proc. Harz durch Aether ausziehen sind.

Holz.

Watson Smith (1) theilt mit, daß bei der *trockenen Destillation von Holz* namentlich Eichenholz (Zweige und altes Bauholz) angewandt würde. Er beobachtete, daß die Leuchtkraft des aus den Retorten entweichenden Gases mit dem Fortschreiten der Destillation zunähme, daß eben so der Gehalt der übergehenden Dämpfe gegen das Ende der Destillation reicher wäre an Essigsäure, als vorher. 1000 Th. Holz geben 327 Th. Kohle, 509 Th. Holzessig (spec. Gew. 1·025 bis 1·027) und 55 Th. Theer. 1000 Ctr. Holz lieferten in einem Falle 88 Gallonen Holzgeist von dem spec. Gew. 0·862, in einem anderen Falle nur 56·5 Gallonen vom spec. Gew. 0·883.

Ozokerit.

Nach dem Bericht von Abel über die Londoner Ausstellung von 1871 wird in der Fabrik von J. Field und G. Siemssen (2) *Ozokerit* in der Weise gereinigt, daß das geschmolzene Rohmaterial in Retorten geleitet und aus diesen destillirt wird. Das Destillat wird gepresst und die Presskuchen behandelt man nachher mit Schwefelsäure. Darauf wird das Material mit Wasser gewaschen, schliesslich über Thierkohle filtrirt. So gereinigt bildet das Ozokerit ein hartes weisses Wachs, dessen Schmelzpunkt zwischen 59 und 61° C. liegt und ausgezeichnete Kerzen liefert.

Paraffin.

J. Galletly (3) erhielt bei der Darstellung von Paraffinöl aus Bogheadkohle ein *Paraffin von hohem Schmelzpunkt*. Es ist ähnlich dem Bienenwachs, ist aber krystallinisch, besitzt nicht den muschligen Bruch. Sein Schmelzpunkt liegt bei 80° C., es siedet erst bei Rothgluth. Bei der Destillation wird es zum Theil in flüssige Kohlenwasserstoffe verwandelt. Die Löslichkeit des Paraffins in Benzol ist um so geringer, je höher der Schmelzpunkt

(1) Chem. News 24, 227; Chem. Soc. J. [2] 9, 1101. — (2) Bull. soc. chim. [2] 15, 311; Monit. scientif. [3] 1, 715. — (3) Chem. News 24, 187; Bull. soc. chim. [2] 16, 309.

desselben ist. Eben so ist das spec. Gewicht des Paraffins um so höher, je höher der Schmelzpunkt liegt. In Bezug auf diese Punkte geben folgende Tabellen Näheres :

| Schmelzp. d.<br>Paraffins | 100 cbcm rectific. Benzol<br>lösen bei 18° C. | Schmelzp. d.<br>Paraffins | Spec. Gewicht |
|---------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------|---------------|
| 35°·0                     | 138·0 g                                       | 32°·0                     | 828·6         |
| 49°·6                     | 6·0 "                                         | 39°·0                     | 848·0         |
| 52°·8                     | 4·7 "                                         | 40°·5                     | 852·0         |
| 65°·5                     | 1·4 "                                         | 53°·3                     | 911·0         |
| 80°·0                     | 0·1 "                                         | 53°·3                     | 909·0         |
|                           |                                               | 58°·0                     | 924·3         |
|                           |                                               | 59°·0                     | 924·8         |
|                           |                                               | 80°·0                     | 940·0.        |

Le Bel (1) lieferte Mittheilungen über die *Petrole des* Petroleum.  
*Nieder-Rheins*. Es gelang ihm, die zwischen 30 und 40° und die zwischen 60 und 70° siedenden Antheile des rohen Petroleums zu isoliren. Dieselben sind Gemenge der Kohlenwasserstoffe der Sumpfgas- und Aethylenreihe. Die letzteren kann man durch Behandlung mit concentrirter oder besser rauchender Schwefelsäure polymerisiren und dann aus dem ersteren Product (zwischen 30 und 40° isolirt) Amylwasserstoff, aus dem höher siedenden Hexylwasserstoff isoliren. Um die Aethylen-Kohlenwasserstoffe zu isoliren wird das Gemenge mit concentrirter wässeriger oder alkoholischer Salzsäure geschüttelt. Besser gelingt die Bildung der Chlorwasserstoffverbindungen, wenn man die Dämpfe der Kohlenwasserstoffe zugleich mit trockenem Salzsäuregas durch eine im Oelbade auf 180° erhitzte Schlangenhöhre leitet. — Aus dem zwischen 30 und 40° aufgefangenen Destillat erhält man ein bei 87° siedendes Chlorwasserstoff-Amylen; durch Erhitzen des Kohlenwasserstoffgemenges mit rauchender Jodwasserstoffsäure in verschlossenem Gefäße auf 100° ein bei 143 bis 146° siedendes Jodür. Aus diesem wurde durch Silberacetat ein

(1) Compt. rend. 73, 499; Zeitschr. Chem. 1871, 470.

**Petroleum.** Essigäther und aus diesem ein bei 118 bis 121° siedender Amylalkohol von 0.883 spec. Gew. (bei 0°) erhalten. Alle diese Verbindungen zeigen die größte Aehnlichkeit mit den von Wurtz aus dem Aethyl-Allyl dargestellten, aber sie sind nicht identisch mit den aus gewöhnlichem Amylen erhalten.

W. Silliman (1) berichtet über das *Petroleum von Venango Co.* in Pennsylvanien. Er schildert die Eigenschaften des rohen Oels, die Prüfung desselben, Eigenschaften des destillirten Oels, Verwendung desselben zur Gasbereitung, Destillation desselben mit hochgespanntem Dampf, Verwendung des Oels zur Beleuchtung, photometrische Versuche und Benutzung desselben als Schmieröl.

S. Dana Hayes (2) theilt mit, daß *Petroleumnaphtha* nicht ohne Zersetzung bei höherer Temperatur destillirt werden kann. Während diese flüchtigen Antheile des rohen Petroleums an der Luft stehend rasch verbrauchen, steigt ihr Siedepunkt bei der Destillation von 65° F. bis zu 300° F. und es bilden sich den Siedepunkten entsprechend dichtere ölige Producte. Z. A. Willard in Boston hat einen Apparat construirt, um diese Veränderung der Naphtha zur Gewinnung von Brennöl und Paraffin zu benutzen. Er leitete durch ein System von Destillirgefäßen, in dem aus jedem vorhergehenden Apparate die Dämpfe in den nächsten so eintraten, daß sie die Flüssigkeit durchdrangen (die Apparate hatten Aehnlichkeit mit einer Reihe von mit einander verbundenen Woulffschen Flaschen), einen Dampfstrom, so daß der Dampf und die Flüssigkeit sich unter einem Druck von 50 Pfd. pro Quadratzoll befanden. Das entspricht einer Temperatur von 212° F. Nur ein Theil der Naphtha destillirt so mit dem Dampf ab, 2 bis 10 Proc. von der Naphtha

(1) Am. Chemist [2] 3, 18; Chem. Centr. 1871, 601. — (2) Sill. Am. J. [3] 3, 184.

blieben als schweres Oel in dem Destillirgefäß zurück. Das <sup>Petroleum.</sup> so erhaltene schwere Oel hatte ein spec. Gew. von 0.850 bis 0.860 und besaß einen Siedepunkt von 400° F. Dieses Oel ist sehr paraffinreich und kann in gewöhnlicher Weise auf Paraffin verarbeitet werden.

In einem Berichte über das *Petroleum* macht H. Byasson (1) darauf aufmerksam, daß man bei der Destillation von großen Mengen des Rohmaterials die Abscheidung der flüchtigen Bestandtheile nur unvollkommen erreicht. Die direct erhitzten Stellen zersetzen sich theilweise und geben flüchtigere Kohlenwasserstoffe. Auch in den Destillationsantheilen von hohem spec. Gewichte können noch flüchtige Körper enthalten sein. — Zur Bestimmung der Entzündungstemperatur hat Verf. einen Apparat construirt, mit dem es möglich ist, die Tension der bei bestimmten Temperaturen entwickelten Gase zu bestimmen. — In Bezug auf die Entstehung des Petroleums giebt Byasson an, es sei ihm durch (allerdings nicht näher beschriebene) Einwirkung von Kohlensäure auf Wasser gelungen, einen brennbaren, in seinem Geruche dem Petroleum ähnlichen Körper zu erhalten.

Van der Weyde (2) untersucht *Petroleum auf seine Entflammbarkeit*, indem Er das zu prüfende Steinöl in ein auf der einen Seite geschlossenes Glasrohr füllt und dasselbe dann in ein Gefäß stülpt, welches mit Wasser von 43.4 bis 44° C. gefüllt ist. Bei dieser Temperatur darf ein gutes Petroleum keine Gase entwickeln. Die frei werdenden Gase sammeln sich oben in dem geschlossenen Ende des Rohres an und man kann, wenn man ein graduirtes Rohr anwendet, verschiedene Petroleumsorten mit einander vergleichen nach der Menge Gas, welche sie bei der geschilderten Behandlung liefern.

(1) Compt. rend. 73, 609; Chem. Centr. 1871, 614. — (2) Aus Scientific American 1871, Sept., 162; Dingl. pol. J. 202, 801.



## Petroleum.

B o v e r t o n R e d w o o d (1) beschreibt einen Apparat, den R. P. Wilson construiert und *Chromometer* genannt hat. Derselbe soll dienen zur Erkennung der Farbe von Flüssigkeiten. Wilson hatte besonders die *Bestimmung der Farbe von Petroleum* im Auge. Redwood theilt mit, daß man bisher die Farblosigkeit oder Färbung von Petroleum bestimmt habe durch Vergleich mit guten Mustern. Beide Flüssigkeiten wurden in Flaschen aus weißem Glas gefüllt und dann bei gehöriger Beleuchtung betrachtet. Die Störung, welche diese Methode durch das Dunkelwerden des Petroleums am Licht erlitt, beseitigte man in Amerika dadurch, daß man Flaschen von so gefärbtem Glas als Muster anwandte, daß sie leer die Farbe besaßen wie Flaschen aus weißem Glas, die mit dem Normalpetroleum gefüllt sind. Auch diese Methode ist nicht genau, die Art der Beleuchtung, die Helligkeit des Hintergrundes u. s. w. beeinflussen die beobachtete Färbung. Wilson hat deshalb einen Apparat construiert, der im Wesentlichen aus zwei parallel mit einander aufgestellten, um  $45^\circ$  gegen die Horizontale geneigten Röhren besteht, die unten geschlossen sind durch eine Glasplatte, durch welche mit Hilfe eines Spiegels reflectirtes Licht in die Röhren geworfen werden kann. Das obere Ende der Röhren trägt ein Linsensystem, durch welches man beide Röhren gleichzeitig beobachten kann; das Gesichtsfeld ist aus zwei Hälften zusammengesetzt, deren Färbungen den beiden Röhren entsprechen. Füllt man nun in die eine Röhre das zu prüfende Petroleum, in die andere das Normalmuster, oder ersetzt das zweite Rohr durch eine gefärbte Glasplatte, so kann man leicht die Uebereinstimmung oder Verschiedenheit der Färbungen erkennen.

G r o t o w s k y (2) beobachtete, daß Petroleum, namentlich aus Amerika stammendes, in directem Sonnenlicht

(1) Pharm. J. Trans. [3] 28, 842. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 28, 226.

der Luft ausgesetzt Sauerstoff absorbirt, der in Form von Ozon im Petroleum enthalten ist.

B. Silliman (1) weist darauf hin, wie höchst zweckmässig es sei, die *Petroleumnaphtha*, diesen so feuergefährlichen flüchtigsten Antheil des rohen Petroleums, welcher etwa  $\frac{1}{8}$  von der ganzen gewonnenen<sup>1</sup> Petroleummenge beträgt, auf Gas zu verarbeiten. Nach einem „Rand's Process“ genannten, von L. D. Gale erfundenen Verfahren erhitzt man Naphtha durch eine Dampfschlange zum Sieden, leitet die Dämpfe durch eine auf Rothgluth erhitzte Retorte und führt die Gase, nachdem sie einen einfachen Kühler passirt haben zur Condensation der weniger flüchtigen Kohlenwasserstoffe, in den Gasbehälter. Das Gas kann für sich mit gewöhnlichen Brennern nicht zur Beleuchtung benutzt werden, es ist zu reich an leuchtenden Kohlenwasserstoffen, man mischt es gewöhnlich mit armem Gas oder mit Luft. Gleiche Volumina Naphthagas und Luft geben ein Gemisch von 25 Kerzen Leuchtkraft. — H. H. Edgerton hat das Gas analysirt. Er untersuchte das Gas aus zwei Fabriken, deren eine in Memphis (Tennessee), deren andere in Fort Mayne, betrieben wird. Edgerton fand folgende Zusammensetzung des Naphthagases :

| Memphis-Gas |         | Fort Mayne-Gas |       |
|-------------|---------|----------------|-------|
|             |         | 1.             | 2.    |
| Elayl       | } 25.42 | 37.54          | 38.28 |
| Ditetryl    |         | 18.27          | 17.53 |
| Sumpfgas    | 34.16   | 18.98          | 18.98 |
| Methyl      | 3.29    | 30.21          | 30.21 |
| Stickstoff  | 32.24   | —              | —     |
| Sauerstoff  | 4.89    | —              | —     |

Stevenson Macadam (2) behandelte in einem Vortrage die wissenschaftlichen Grundlagen für eine öko-

(1) Sill. Am. J. [3] II, 408. — (2) Am. Chemist [2] II, 305.

Steinkohlen-  
gas.

*nomische Destillation von Gas aus Steinkohlen.* Einen Auszug erlaubt die mit vielen Tabellen unterstützte Abhandlung nicht.

J. Lawr. Smith (1) giebt eine Schilderung der *Leuchtgasfabrikation aus Steinkohlen* nach Berichten über die Pariser Weltausstellung im Jahre 1867.

W. Cleland (2) giebt ein Verfahren an *zur Exhaustion und zum Waschen des Leuchtgases mit Wasserdampf*. Er führt in das Rohr, durch welches das Leuchtgas von den Vorlagen zu den Gasreinigern geführt wird, einen Hochdruckdampfstrahl ein. Dadurch beschleunigt Er den Gang des Gases so, daß in der Vorlage das nöthige Vacuum erhalten bleibt. Nachher führt Er das mit Wasserdampf gemischte Gas durch einen geeigneten Condensator, in welchem das verdichtete Wasser die in Wasser löslichen Bestandtheile des Gases aufnimmt, so daß das Gas nachher direct in die Reiniger strömen kann.

Wallace (3) schildert eine praktische Anordnung der Apparate zur *photometrischen und chemischen Untersuchung von Steinkohlengas*.

Gas aus  
Theer.

Bei Gelegenheit der Beschreibung eines von Mc. Cracken (4) construirten Apparats zur Gewinnung von *Gas aus Theer* bemerkt die Redaction des „Journal für Gasbeleuchtung“, daß dieser Apparat gegenüber den früher vorgeschlagenen Retorten nichts Neues biete. Sie hält überhaupt das Bemühen, aus dem Theer der Gasfabriken, also aus einem Theer, der bei hoher Temperatur gebildet ist, Gas zu erzeugen, für zwecklos. Eine Gasfabrik, welche aus ihrem Theer noch mit Vorthail Gas erzeugen könnte, zeigte damit nur, daß die erste Destillation so mangelhaft vorgenommen sei, daß eine zweite nothwendig sei, um den Gasbetrag der Kohlen ganz zu gewinnen.

(1) Am. Chemist [2] 2, 11. — (2) Aus dem Engineer 1871, 289; Dingl. pol. J. 200, 448. — (3) Chem. News 24, 37. — (4) Aus Journal f. Gasbeleuchtung 1871, Nr. 8; Dingl. pol. J. 200, 356.

C. M. Stillwell (1) bestimmt das *spec. Gewicht von Oelen* in der Weise, daß Er das Gewicht von der Menge Oel, die ein Fläschchen füllt, welches bei 15° C. genau 50 cbcm reines Wasser faßt, durch das Gewicht dieser Wassermenge dividirt. Natürlich muß dabei auf die Temperatur, bei der das Oel gewogen wird, genau Rücksicht genommen werden; es ist am einfachsten, wenn auch das Oel bei möglichst genau 15° C. abgemessen und gewogen wird. Beobachtet man bei anderen Temperaturen, so muß der Ausdehnungscoëfficient des Oeles zu einer Correctur benutzt werden. *Der Ausdehnungscoëfficient* der fetten Oele, die Differenz im spec. Gewichte, die einer Temperaturdifferenz von 1° C. entspricht, wurde vom Verf. an reinem Olivenöl bestimmt und Er fand diese Zahl im Mittel = 0.00063. In einer Tabelle stellt Stillwell die von ihm nach dieser Methode bestimmten spec. Gewichte zusammen.

Spec. Gewicht  
von fetten  
Oelen.

H. Vohl (2) hat Untersuchungen angestellt, um eine *Methode der Werthbestimmung der Oelsamen* zu finden. Er macht darauf aufmerksam, daß man bis jetzt die Oelsamen fast ausschließlich nach ihrem äußeren Ansehen beurtheile und daß dadurch der Gehalt an dem werthvollsten Bestandtheil, dem Oele, nicht bemessen werden könne. Die Schwankungen im Oelgehalte der Oelsamen sind sehr bedeutend. So gaben 10 Versuche, bei denen aus verschiedenen Sorten der Samen von *Brassica praecox* das Oel ausgezogen und gewogen wurde, einen Gehalt dieser Körner an Oel von 31.4 bis 41.5 Proc. *Br. napus* enthielt 32.4 bis 42.6 Proc., *Br. campestris* 37.9 bis 45.1 Proc. Diese bedeutenden Schwankungen lassen es durchaus wünschenswerth erscheinen, den Werth der Oelsamen zu bestimmen, indem aus einer Durchschnittsprobe der Waare

Werthbestimmung  
von  
Oelsamen.

(1) Am. Chemist [2] II, 407. — (2) Dingl. pol. J. 260, 286, 410; Chem. Centr. 1871, 440.

Werthbestimmung von  
Oelsamen.

das Oel ausgezogen und gewogen wird. Kennt man dann den Preis eines Samens mit mittlerem Oelgehalte, so läßt sich der Werth eines Samens mit geringerem oder höherem Gehalte an Fett leicht berechnen. Vohl hat einen Extractionsapparat construiert, mit dem diese Oelbestimmung leicht durchgeführt werden kann. Das *Oleo-meter* ist wesentlich so eingerichtet, daß in einem Kölbchen, welches mit der Extractionsröhre verschlossen ist, Canadol erhitzt wird, dessen Dämpfe durch eine in der Axe der Extractionsröhre befindliche Glasröhre aufsteigen, oberhalb in einer Kühlvorrichtung condensirt werden und durch die ölhaltigen Samen in die Extractionsröhre wieder zurück in das Kölbchen fließen. Das in dem Canadol gelöste Fett wird nun durch Destillation von letzterem getrennt und gewogen. Das verwendete Canadol hat am besten ein spec. Gew. 0.66 bis 0.68 und einen Siedepunkt von 50 bis 80° C. (Glasbläser Ph. Goldfinger in Köln liefert den Apparat). Nach dieser Methode hat nun Verf. Versuche mit Samen angestellt, die vorzugsweise zur Oelgewinnung benutzt werden, nämlich mit Lein (*Linum usitatissimum*), Hanf (*Cannabis sativa*), Mohn (*Papaver somniferum*), Wallnufs (*Juglans regia*), Mandeln (*Amygdalus communis*) und Traubenkerne (*Vitis vinifera*). 100 Th. dieser Samen enthielten an Oel :

|         | Lein     | Hanf     | Mohn     | Wallnufs | Mandeln  | Traubenkerne |
|---------|----------|----------|----------|----------|----------|--------------|
| Minimum | 25.6666  | 25.1145  | 48.3368  | 48.9876  | 43.3684  | 16.9934      |
| Maximum | 28.1403  | 26.8994  | 50.1223  | 51.4403  | 55.3688  | 19.0231      |
| Mittel  | 27.15337 | 25.87538 | 49.40304 | 50.06000 | 52.41652 | 17.95614     |

Das spec. Gewicht der Oele war bei + 15° C. :

0.9347    0.9276    0.9247    0.9264    0.9180    0.9222.

Diese Methode giebt genaue Resultate, ist aber sehr zeitraubend. Vohl hat deshalb vorgezogen, das spec. Gewicht des Canadolauszuges zur Bestimmung seines Gehaltes an Oel zu benutzen. Er stellte durch directe Versuche fest, daß bei dem Mischen von Canadol mit den fetten Oelen

keine solche Volumveränderung stattfindet, daß dadurch das spec. Gewicht des Gemisches beeinflusst würde. Das spec. Gewicht der Canadolösung wird bei 15° C. bestimmt mit Hülfe eines Aräometers oder eines Pyknometers. 100 g der zerknirschten Samen werden im Oleometer extrahirt und der Auszug nach dem Erkalten in einen hohen Cylinder gegeben, der mit einer Marke versehen ist, bis zu der gefüllt er 100 cbcm faßt. Man spült den Siedkolben mit Canadol nach, füllt den Cylinder bis zur Marke mit Canadol auf und senkt dann das Aräometer ein, nachdem man die Flüssigkeit auf + 15° C. gebracht hat. Verf. hat nun eine Tabelle entworfen, in welcher das spec. Gewicht von Gemischen der Oele aus den obigen Samen mit Canadol angegeben ist. Bestimmt man also das spec. Gewicht eines Canadolauszuges aus einer Samenprobe, so kann man aus der Tabelle ohne Weiteres die Procente Oel ablesen, die der Samen enthält. — Derselbe (1) hat einen Apparat construirt, um mit Hilfe von Canadol Fette im Großen aus Cacao, Knochen, Oelsamen u. s. w. zu extrahiren. — Derselbe (2) giebt an, daß auch von pecuniärer Seite Canadol zum Extrahiren von Fetten dem Schwefelkohlenstoff vorzuziehen sei. 100 l Canadol kosten 16 Thlr. 9<sup>8</sup>/<sub>5</sub> Sgr., 100 l Schwefelkohlenstoff 25 Thlr. 9 Sgr. Man hat von beiden zum Extrahiren gleiche Volumina nöthig.

Werthbestimmung von Oelsamen.

Beim Kochen des zur Firnißbereitung bestimmten *Oeles* verfährt C. W. Vincent (3) in folgender Weise. Aus einem Behälter, in welchem das Oel sich klären kann während es durch eine Dampfschlange auf 35° C. erwärmt wird, wird es in einen Kupferkessel gelassen, dessen Boden doppelt ist, so daß man durch zwischen die Wände einströmenden Dampf das Oel erhitzen kann. Dabei wird

Trocknendes Oel für Firnisse.

(1) Dingl. pol. J. **201**, 165. — (2) Dingl. pol. J. **201**, 171. — (3) Chem. News **22**, 197 u. 207; Monit. scientif. [3] **1**, 805; Dingl. pol. J. **201**, 65; Chem. Centr. 1871, 719.

Trocknendes  
Oel für  
Firnisse.

Dampf angewandt, dessen Spannung 35 Pfd. pro Quadrat-zoll entspricht. Ist die diesem Druck entsprechende Temperatur erreicht, so läßt man in das Oel gepresste Luft eintreten, während das Oel immer möglichst auf der hohen Temperatur erhalten wird. Das Oel wird bald hell, die austretenden Gase werden in die Feuerung geleitet. In den Kessel werden mit dem Oel die Trockenmittel ( $\frac{3}{4}$  Pfd. pro Centner Oel) eingetragen. Nach etwa vierstündiger Behandlung mit gepresster Luft läßt man das Oel in Behälter, in denen der Ueberschuß der Trockenmittel sich ablagert. Vincent beobachtete, daß langes Kochen des Oels bei Luftzutritt allein nicht trocknendes Oel liefere, daß Trockenmittel durchaus zugesetzt werden müßten. — Um beim Transport eine unangenehme Veränderung der Farbe und anderer Eigenschaften des gekochten Oels zu vermeiden, setzt Vincent auf 4 Th. gekochtes 1 Th. rohes Oel zu.

Sacc (1) veröffentlicht die Resultate von Untersuchungen über das Trocknen der *trocknenden Oele*, durch welche nur die längst bekannten Thatsachen bestätigt werden, daß das Festwerden dieser Oele von einer Sauerstoffaufnahme bedingt ist, die bei höherer Temperatur schneller eintritt, als bei niederer. — P. Thenard (2) bemerkt dazu, daß Er beobachtet habe, daß ein mit Bleiglätte versetztes und dann überkochtes (*surcuite*) Leinöl einen nicht trocknenden, aber doch den Staub nicht aufnehmenden Firniß liefere.

(1) Compt. rend. 73, 1274. — (2) Compt. rend. 73, 1276.

---

Armand Müller (1) imprägnirte frisches im Mai ge-  
 fälltes Eichenholz mit folgenden Lösungen, indem Er jedes-  
 mal Holzstücke von etwa 10 cm Länge und 4 cm Durch-  
 messer anwendete : 1) Mit Theer. 2) Mit Gallotin, einem  
 Gemisch von leichten und schweren Theerölen mit 3 bis 4  
 Proc. Kreosot. 3) Mit Chlorcalcium. 4) Mit Chlorbaryum.  
 5) Mit Borax und Chlorbaryum. 6) Mit einer 7-procent.  
 Lösung von Natriumphosphat und nach dem Trocknen mit  
 einer 13-procent. Lösung von Chlorbaryum. 7) Eisenvitriol  
 und Wasserglas. 8) Natronseife und Kupfervitriol. 9) Seife  
 und Chloraluminium. 10) Chlorzink. 11) Kupfervitriol.  
 12) Quecksilberchlorid. Die Hölzer wurden dann in die  
 Erde in der Nähe einer Dunggrube vergraben, nachdem  
 sie vollständig getrocknet waren. Ende Juli wurden die  
 Holzstücke wieder aus dem Boden genommen. Dabei  
 wurden Nr. 6 und 8 noch vollständig erhalten gefunden,  
 bei Nr. 2, 7, 9, 10, 11 und 12 waren geringe Verände-  
 rungen eingetreten. Nr. 1 und 5 zeigten schon bedeu-  
 tende Schimmelbildung. Die übrigen, namentlich Nr. 4,  
 waren vollständig in Fäulniß übergegangen, wie nicht im-  
 prägnirtes Holz. Die Metallseifen eignen sich nach diesen  
 Versuchen vorzüglich zum Conserviren von Holz, sie sind  
 aber im Großen zu theuer. Verfasser glaubt, daß die  
 Imprägnation, wie sie bei Nr. 6 angewandt wurde, in der  
 Praxis sich einbürgern könnte.

In der österreichischen Zeitschrift für Berg- und Hütten-  
 wesen, 1871, Nr. 36, wird die Wichtigkeit der *Imprägnation*  
*von Grubenhölzern* (2) besprochen. Nachdem die verschie-  
 denen Imprägnationsmethoden von Boucherie, Bethell  
 und Burnett, von Moll und Robins kritisch mit einan-  
 der verglichen sind, wird darauf aufmerksam gemacht, daß  
 Oberst Libert v. Paradis die letzteren Methoden, bei

Pflanzen-  
und Thier-  
faser,  
Färberei.  
Conservirung  
von Holz.

(1) Chem. Centr. 1871, 590; Dingl. pol. J. 202, 890. — (2) Dingl.  
 pol. J. 202, 174.



denen die Hölzer mit Theerdämpfen behandelt werden, verbesserte. Näheres über Paradis' Methode wird nicht angegeben.

Um *Holzröhren am Reissen zu hindern* taucht man sie, nach E. Kopp (1), in auf 110 bis 120° C. erwärmtes Paraffin, bis die anfänglich auftretende Entwicklung von Gasen und Dämpfen aufhört. Dann läßt man erkalten und nimmt die Röhren aus dem Bade in dem Momente, wo das Paraffin beginnt zu erstarren. Schliesslich werden die Röhren geputzt und tüchtig gerieben.

Papier.  
Strohstoff.

F. G. Hahn (2) spricht über die Darstellung und Verwendung von *Strohstoff* in der Papierfabrikation. Das Stroh muß, um in Papierzeug verwandelt werden zu können, zuerst sorgfältig entkieselt werden; das geschieht durch Kochen desselben mit Natronlauge unter Anwendung von überhitzten Wasserdämpfen. Sodann wird das Stroh sorgfältig ausgewaschen; wenn nicht alles Natriumsilicat entfernt ist, widersteht der Strohstoff später dem Bleichproceß. Der gewaschene Strohstoff wird darauf in einem von Hahn construirten Apparate zermahlen, von dem überschüssigen Wasser in Abseihkästen befreit, endlich mit Chlorkalk gebleicht. Verf. weist darauf hin, daß zweckmässig Strohstofffabriken in die Nähe von Sodafabriken gelegt würden, um von diesen die Mutterlaugen beziehen zu können, und macht darauf aufmerksam, daß die Papierfabriken, welche den Strohstoff verarbeiten wollen, nicht zu fern liegen dürfen, weil der Strohstoff in nassem Zustande versandt werden muß; beim Aufweichen von trockenem Strohstoff sind Knoten im Papier kaum zu vermeiden.

Leimen des  
Papiers.

E. Chevreul (3) bespricht die alte und neue Methode des *Leimens von Schreibpapier*. Während man früher eine nur oberflächliche Behandlung des Papiers mit Leim und

(1) Monit. scientif. [3] 1, 405. — (2) Aus dem „Centralblatt für Papierfabrikation“; Diagl. pol. J. 2000, 322. — (3) Compt. rend. 33, 83.

Alaun vornahm, setzt man jetzt dem Papierbrei eine Harz-natronseife zu und fügt zu dem gleichmäßigen Gemisch Alaun. Um unauslöschliche Schrift auf altem Papier herzustellen, brauchte man eine schwach salzs. Lösung von chinesischer Tusche, bei dem nach neuer Methode geleimten Papiere ist eine alkalische Tusche (Lösung von chinesischem Tusche in verdünnter Natronlauge) vorzuziehen.

E. Kopp (1) giebt eine kritische Beschreibung der *Methoden zur Unterscheidung und Trennung der verschiedenen Gespinnstfasern* vegetabilischen und animalischen Ursprungs. Nur die Unterscheidung von *Seide* und *Wolle* möge hier erwähnt werden, welche Verf. auf den Schwefelgehalt der letzteren gründet. Er trägt die (weiße) Probe, die auf *Wolle* zu prüfen ist, in eine Lösung von Bleioxyd in Kalilauge ein. Ist Wolle zugegen, so wird schwarzes Schwefelblei gebildet.

Unterscheidung der Gespinnstfasern.

W. Grüne (2) gewinnt *Albumin aus Fischeiern*, indem Er dieselben möglichst frisch aus den sie umschließenden, mit Blutadern durchzogenen Beuteln ausdrückt und durch ein enges Metallsieb treibt. Das flüssige Eiweiß dringt durch die Maschen des Siebes durch. Der auf dem Siebe bleibende Rückstand wird mit Ammoniakwasser (300 Th. Wasser auf 1 Th. Ammoniak) gewaschen und dadurch noch mehr Eiweiß in Lösung gebracht. Die Lösung wird darauf durch Stehenlassen oder Filtriren durch Sand geklärt und endlich in flachen Schalen in gut ventilirten Räumen eingetrocknet. Der Rogen von Seefischen besitzt leichter den unangenehmen Fischgeruch, als der von Süßwasserfischen. Bei der Anwendung von Albumin aus Seefischeiern tritt der Fischgeruch sogar an damit gefärbten Geweben bei feuchter Witterung auf. Je frischer die Eier

Färberei. Fixirmittel, Beizen.

(1) Monit. scientif. [3] 1, 476, 683; Chem. News 24, 85. —

(2) Musterzeitung 1871, Nr. 10; Dingl. pol. J. 201, 88.

Fixirmittel,  
Beizen.

verarbeitet werden, um so weniger treten diese Uebelstände hervor.

M. Reimann (1) empfiehlt zum *Beizen der Baumwolle für Anilinfarben Stärke*. Auf 1 Pfd. zu färbenden Stoffes rührt man 1 bis 2 Loth Stärke mit  $\frac{1}{4}$  Pfd. kaltem Wasser an und gießt den Brei in so viel siedendes Wasser, daß man in der Flüssigkeit die Baumwolle gut hantiren kann. Auf je 1 Pfd. Stoff fügt man dem Stärkekleister 4 g in Wasser gekochten Leim zu. Der mit dieser Beize geklotzte Stoff nimmt Fuchsin, Violett und Blau leicht auf. Auch ohne Zusatz von Leim ist die Färbung möglich, bei Gegenwart von Leim aber wird sie schöner.

C. Bollé (2) beschreibt das von Ensom und Spence erfundene Verfahren der *Wollwäscherei und Färberei*. Dasselbe unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Verfahren dadurch, daß man die Wolle von Anfang bis zum Ende der Behandlung in demselben Bottich läßt und die Flüssigkeiten, die zum Waschen und Färben dienen, durch eine Reihe von Bottichen treibt. Die Bewegung der Flüssigkeit und der Wolle in den Bottichen wird durch einen Luftstrom bewirkt.

Schwarzfär-  
ben und Be-  
schweren der  
Seide.

S. Westphal (3) benutzt zum *Schwarzfärben und Beschweren der Seide* folgende Methode. Die gut gewaschene Seide wird zunächst in ein Bad von salpeters. Eisen (Lösung von Eisen in Salpetersäure) gebracht, dann der Luft ausgesetzt und gewaschen. Diese Operation wird zweimal wiederholt. Darauf folgt ein Bad von Blauholzextract; dem Quercitron oder Gelbholzflotte und etwas Kupfervitriol zugesetzt ist. Nach dem Waschen behandelt man die Seide mit Wasser, in welchem etwas Baumölsodaseife gelöst ist. Sodann folgt eine Behandlung mit basisch-essigs. Blei

(1) Färberzeitung 1871, Nr. 48; Dingl. pol. J. 202, 380; Bull. soc. chim. [2] 10, 384. — (2) Aus deutscher Industriezeitung 1871, Nr. 29; Dingl. pol. J. 201, 435. — (3) Musterzeitung 1871, Nr. 17; Dingl. pol. J. 201, 179.

(20 Pfd. Bleiglätte in 4 bis 5 Pfd. Holzessigsäure und so viel Wasser gelöst, daß die Lösung bei 32° 44 bis 45° B. zeigt). Schliesslich bringt man die Seide in einen Raum, in dem Schwefelwasserstoff entwickelt wird.

M. Reimann (1) schilderte die Eigenschaften des Indigos, die man benutzen kann zur Herstellung von *Indig-Carmin* und knüpft daran Vorschläge zur Gewinnung des Indig-Carmins im Grossen.

Indigo.

Georg Leuchs (2) hat Untersuchungen ausgeführt über die *Beziehung zwischen dem spec. Gewichte und dem Farbstoffgehalte des Indigo*. Wenn man die Mittelzahlen aus den spec. Gewichten nimmt, die verschiedene Indigosorten von gleichem procentischem Farbstoffgehalte zeigen, so erhält man folgende Zusammenstellung :

| 56.5-56 | Proc. | spec. Gew. | 1.324 | 46.5 | Proc. | spec. Gew. | 1.364  |
|---------|-------|------------|-------|------|-------|------------|--------|
| 55      | "     | "          | 1.332 | 44   | "     | "          | 1.381  |
| 54.5    | "     | "          | 1.348 | 43   | "     | "          | 1.384  |
| 53      | "     | "          | 1.350 | 40   | "     | "          | 1.412  |
| 52-49.5 | "     | "          | 1.372 | 39   | "     | "          | 1.432  |
| 49      | "     | "          | 1.371 | 37   | "     | "          | 1.437  |
| 48      | "     | "          | 1.372 | 30.5 | "     | "          | 1.455. |
| 47      | "     | "          | 1.351 |      |       |            |        |

Aus dieser Tabelle ergibt sich, daß das spec. Gewicht der Indigosorten um so gröfser ist, je geringer der Gehalt an Farbstoff. In genauem Verhältnifs zu dem Procentgehalt stehen die spec. Gewichte nur dann, wenn die Mittelzahl von einer gröfseren Anzahl gleichwerthiger Indigosorten verglichen wird. Bei einzelnen Proben kann das spec. Gewicht gegenüber dem Farbstoffgehalte aufser jedem Verhältnisse stehen. Unter 49 untersuchten Proben hatte die beste 60.5, die schlechteste 24 Proc. Farbstoffgehalt.

(1) Aus Musterzeitung 1871, 249, 255; Chem. Centr. 1871, 299. —

(2) J. pr. Chem. [2] 4, 349; Chem. Centr. 1871, 822.

Indigo.

Nach einer Mittheilung von E. Kopp (1) stellt Bincés *Blaupapier* zum Blauen der Wäsche in folgender Weise her: Die geklärte Lösung von 3 Th. Indigo in 11 Th. concentrirter Schwefelsäure wird mit 20 kg Wasser auf je 1 kg Indigo verdünnt und dann mit 5 kg Kuhhaaren (auf 1 kg Indigo) drei Stunden gekocht. Die gefärbten Kuhhaare werden sodann mit kaltem Wasser gewaschen und darauf mit einer Lösung von 10 kg Potasche oder Soda in 100 l Wasser gekocht. Die erhaltene blaue Lösung wird filtrirt, auf die Hälfte eingedampft und dann sich selbst überlassen. Der obere Theil der Flüssigkeit kann zur Herstellung von blauer Dinte dienen, der untere dickere Theil aber wird mit 60 bis 70 g Glycerin (auf 1 kg Indigo) versetzt und benutzt zum Tränken von nicht geleimtem Papier, das nach dem Trocknen als Blaupapier benutzt werden kann.

Chinesisches Grün.

P. Champion (2) beschreibt die Fabrikation des *chinesischen Grüns* (Lo-Kao). Die in Stücke zerschnittene Rinde von *Rhamnus utilis* und *chlorophorus* wird mit Wasser ausgekocht und die geseigte Brühe mit kohlen. Natron (Auszug von der Asche von Oelkuchen) versetzt. In diese Flüssigkeit wird Baumwollenzeug eingelegt und das getränkte braungefärbte Gewebe bei nicht zu hoher Temperatur durch Ausbreiten auf Wiesen der Luft ausgesetzt. Durch die Wirkung der Luft tritt die grüne Farbe auf. Wiederholt werden die Stücke von Baumwollenzeug so behandelt. Ist dadurch eine grössere Menge des grünen Farbstoffes auf der Faser gebildet, so wird die Farbe durch kochendes Wasser abgelöst, die Flüssigkeit bis zur Syrupdicke eingedampft, auf Papier an der Luft getrocknet und kommt in den Blättern in den Handel, in denen sich die trockene Masse von dem Papier ablösen

(1) Monit. scientif. [3] 1, 405. — (2) Aus Moniteur de la teinture 1870, 80; Dingl. pol. J. 199, 505.

läßt. — Man verwendet in China das Grün fast nur zur Seidenfärberei. Man weicht dazu das Grün in kaltem Wasser auf, zerreibt es dann sorgfältig, fügt es darauf zu einer schwachen Eisenvitriollösung und setzt dem Gemenge Wasser zu, welches mit einem Samen (Kive-ho) gekocht ist. In das Gemisch taucht man die Seide ein und schlägt die getränkte Faser nachher auf Leinwand. Diese Operation wiederholt man öfter, trocknet schließlich an der Luft und giebt dem Zeug durch Kalandern Glanz.

Zu der Angabe von Böttger (1), daß man das von Schön beobachtete Verhalten von Molybdänsäure zu concentrirter Schwefelsäure in der Weise zum Blaufärben von Seide benutzen könnte, daß man eine Auflösung von Molybdänsäure in concentrirter Schwefelsäure erhitzt bis zum Auftreten von weißen Dämpfen, dann Alkohol zufügt und die Seide in die entstandene blaue Lösung eintaucht, bemerkt Grothe (2), daß eine Anwendung von Molybdänsäure zum Blaufärben schon früher von Fr. Keller und von v. Kurrer vorgeschlagen sei, daß beide als Reductionsmittel Zinnchlorür angewandt hätten. Ferd. Springmühl hat aufs Neue Färbeversuche in dieser Richtung angestellt, aber ohne günstigen Erfolg.

Molybdän-  
blau.

Harry N. Draper (3) giebt eine übersichtliche Schilderung der *Theerfarbenindustrie*.

Theer-  
farben.

E. Waller (4) stellte in einer Tabelle die chemischen Bezeichnungen, die Handelsnamen und wo es möglich war die chemischen Formeln der aus dem Steinkohlentheer gewonnenen Farben zusammen.

H. Rheineck (5) hat einen Apparat construirt, der als *Lactometer* und *Colorimeter* benutzt werden kann. Derselbe besteht aus zwei starken eben geschliffenen Glas-

Colorimeter.

(1) Böttger's pol. Notizblatt 1871, Nr. 10; Dingl. pol. J. 201, 82. — (2) Musterzeitung 1871, Nr. 89; Dingl. pol. J. 202, 192. — (3) Chem. News 22, 296, 307; 24, 5. — (4) Am. Chemist [2] 2, 91. — (5) Dingl. pol. J. 201, 433.

platten, welche so übereinander fest gestellt werden können durch Schrauben, daß sie einen sehr kleinen Winkel mit einander bilden. Die untere horizontalliegende Platte trägt auf der Rückseite eine Scala. Wird nun zwischen die beiden Platten die Flüssigkeit gebracht, so hat man in der durch die obere Platte sichtbaren Anzahl von Scalentheilstreichen ein Maß für die Durchsichtigkeit, resp. für die Farbenintensität der Lösung.

Anilin-  
farben.

H. Bock Binko (1) theilt mit, daß schon 1816 Joh. Nep. Jassnütger, geboren in Puchow im Trentschiner District in Ungarn und 1802 bis 1827 Professor der Chemie an der Theresia-Ritter-Academie in Wien, eine Methode erfunden hätte, um aus Kohle und Torf Farben zu erzeugen, die den Anilinfarben ähnlich, vielleicht mit diesen identisch gewesen seien.

Leukanilin.

O. Follenius (2) stellt *Leukanilin* dar, indem Er eine Lösung von Rosanilin mit Zinkpulver kocht bis zur vollständigen Entfärbung. Aus der filtrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle von Leukanilin aus, die durch Auflösen in Alkohol und Fällen aus dieser Lösung durch Wasser gereinigt werden können. Follenius suchte das Acetat und das Oxalat vom Leukanilin zu gewinnen. Beim Auflösen des farblosen Leukanilins in Essigsäure entsteht sofort eine rothe Lösung (Bildung von Rosanilin?), welche beim Verdampfen unter Abgabe von Essigsäure eine braune Masse hinterläßt, die beim Befechten mit Salzsäure grün wird und sich dann mit rother Farbe in Wasser löst. Vermischt man die alkoholischen Lösungen von Leukanilin und von Oxalsäure, so bekommt man das Oxalat in Form eines Niederschlages, der in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht löslich ist, aber schwer krystallisirt. Das Leukanilinoxalat färbt sich nach einiger Zeit roth. Bei der trockenen Destillation lie-

(1) Chem. News. 22, 52. — (2) Monit. scientif. [3] 1, 678.

fert dieses Salz ein Oel, welches in Alkalien löslich ist und einen Geruch besitzt, der gleichzeitig an Kreosot und an Bittermandelöl erinnert.

Derselbe (1) untersuchte den als *Cerise* im Handel gehenden, aus den Rückständen der Fuchsinbereitung gewonnenen Farbstoff und fand, daß derselbe wesentlich aus unreinem Rosanilin besteht, welches zum Theil frei, zum Theil in Form von Chlorhydrat darin enthalten ist.

F. Springmühl (2) giebt an, man solle Alpaca mit *Jodgrün* in der Weise färben, daß man zu einem Bade von Jodgrün Ammoniak, Schwefelsäure und Natronwasserglas zufügt, den darin behandelten Stoff durch eine heiße Tanninlösung zieht, wieder in das Farbbad bringt und schließlich in einem ziemlich stark essigs. Bade avivirt.

Eine spätere Mittheilung (3) erklärt die Methode von Springmühl für unrationell. Der nicht genannte Verfasser färbt einfach, indem Er Alpaca mit Galläpfelabsud oder Tanninlösung gallirt und den Stoff dann in ein Bad von Jodgrün bringt, dem etwas Ammoniak zugesetzt wurde. Aus dem Färbebad kommt der Stoff schließlich in ein schwefels. Bad, dem man, wenn die Färbung mit Jodgrün zu blau ausfiel, etwas Pikrinsäure zusetzt.

Zum *Amaranthfärben* von Wollentuch schlägt C. L. Pfundheller (4) für Färbereien, in denen türkische Fabrikate mit Cochenille gefärbt werden, folgende Verwendung von Fuchsin vor. Auf 20 Pfd. Tuch werden  $3\frac{1}{2}$  Loth Diamantfuchsin und 1 Pfd. Glycerin kochend gelöst. Die Lösung setzt man der Flotte zu, fügt noch 16 Loth Pikrinsäure und 8 Loth krystallisirte Soda zu, erhitzt 15 Minuten lang zum Sieden und schöpft die dabei sich abscheidenden fetten schwarzen Massen ab. Die in der Flotte gefärbten Tuche wäscht man nicht, sondern trocknet sie direct.

*Jodgrün.*

*Amaranth-  
färben von  
Wolle.*

(1) *Monit. scientif.* [3] 1, 680. — (2) *Dingl. pol. J.* 201, 374. —

(3) *Dingl. pol. J.* 202, 193. — (4) *Dingl. pol. J.* 201, 179.



Anilin-  
schwarz.

C. Hartmann (1) hat verschiedene für die Darstellung von *Anilinschwarz* geeignete Aniline untersucht, um die für die Herstellung des Schwarz nöthigen Bestandtheile des käuflichen Anilins zu erkennen. Aus Seinen Untersuchungen ergaben sich folgende Resultate: Reines Anilinöl (Coupier), so wie alle zwischen 180 bis 185° C. siedende Aniline gaben ein brillantes Schwarz, Pseudotoluidin und die zwischen 185 und 192° C. siedenden Antheile des käuflichen Anilins gaben ein bläuliches Schwarz. Gewöhnliches Toluidin (Coupier) und die über 192° C. siedenden Aniline gaben braune Mischfarben. Aniline, welche das spec. Gewicht 2 bis 3.5° B. besitzen, liefern gutes Schwarz. Ist das spec. Gewicht gröfser als 3.5 B., so enthält das Anilin noch Nitrobenzol, ist das spec. Gewicht kleiner, so ist das Anilin reich an höher siedenden Homologen des Anilins. Um ein Anilin auf seine Fähigkeit Schwarz zu liefern zu prüfen, soll man nach dem Verf. bestimmen, wie viel von dem Anilin zwischen 180 und 190° C. übergeht. Oder man macht Mischungen von Anilin, wie sie zu Schwarz vorgeschrieben sind und wendet dabei das zur Erzeugung eines guten Schwarz zulässige Minimum des Anilins an. Je mehr man dabei von einem käuflichen Anilin gebraucht, um so schlechter ist es. Hartmann wendet zur Darstellung von Anilinschwarz folgende Mischung an: 7 l Verdickung, 500 g Kaliumchlorat, 500 g Salmiak, 500 g schwefels. Kupfer in Teigform, 650 g Anilin und 750 g Weinsäure. Nach dem Druck hängt man 48 Stunden in das auf 35 bis 40° C. erwärmte Oxydationslocal und macht schliesslich mit Kryallsoda fertig.

Armand Müller (2) stellt ein einfach durch Albumin auf der Faser zu befestigendes *Anilinschwarz* in fol-

(1) Musterzeitung 1871, Nr. 33; Dingl. pol. J. 202, 389; Bull. soc. chim. [2] 10, 282. — (2) Chem. Centr. 1871, 288; Dingl. pol. J. 201, 368.

gender Weise her : 20 g chlors. Kali, 40 g Kupfervitriol, 16 g Chlorammonium und 40 g salzs. Anilin werden in 500 cbcm Wasser gelöst und die Lösung auf 60° C. erwärmt. Unter Entwicklung von die Respirationsorgane stark angreifenden Dämpfen färbt sich die Mischung schwarz und nimmt teigartige Consistenz an. Nach einigen Tagen wird die Masse mit Wasser gewaschen, dem man bei der letzten Waschung, um einen bläulichen Ton hervorzubringen, etwas Wasserblau (20 g Wasserblau auf 1 l Wasser) zusetzt. Mit 50 Proc. Trockengehalt wird die schwarze Masse in die Druckerei geliefert. — Ganz trocken besitzt die schwarze Farbe die Zusammensetzung  $C_{24}H_{14}N_2O_{22}$ . — Mit Gummilösung abgerieben giebt die Farbe einen vorzüglichen Ersatz für die chinesische Tusche.

Ferd. Springmühl (1) empfiehlt Gemische von klaren Harzlösungen oder Collodium mit den weingeistigen Lösungen von Anilinfarben zum Färben von Glas, Glimmer, Papier u. s. w. Färben von  
Papier u. s. w.  
mit Anilin-  
farben.

A. Ford (2) färbt *Kautschuk*, *Gutta-Percha*, *Harze* u. s. w. mit Anilinfarben, indem Er Gegenstände aus diesem Material mit der wässrigen Lösung der Farben auf 150° C. erwärmt. Zweckmässig ist es, die zu färbenden Körper vorher mehrere Stunden in Wasser zu tauchen, oder auch mit Spiritus, Aether, Benzol einzureiben.

Rudel (3) benutzt Anilinfarben zum *Färben von Papier*, indem Er die wässrige Lösung der Anilinfarben mit Stärke und China-Clay kocht und das Gemisch dem Papierstoff zusetzt. Die Anilinfarben löst er in Wasser unter Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure auf. — Verfasser hält die Verwendung von Jod-Violett zur Hebung der Weisse des Papierees für sehr geeignet, ebenso ist Fuchsin,

(1) Musterzeit. 1871, Nr. 15 u. 41; Dingl. pol. J. 200, 224; 202, 382; Bull. soc. chim. [2] 10, 384. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 585; Dingl. pol. J. 201, 180. — (3) Aus Centralblatt f. Papierfabrikation in Dingl. pol. J. 201, 180.

Färben von  
Papier u. s. w.  
mit Anilin-  
farben.

Anilinblau, Havanna- und Rothbraun sehr gut zu verwerthen, dagegen die gelben Farben und Corallin bewährten sich in der Papierfärberei nicht.

H. Vohl (1) macht darauf aufmerksam, daß roth und rosa gefärbtes Briefpapier häufig mit Fuchsinrückständen gefärbt und dadurch *arsenhaltig* sei.

Abziehen von  
Anilinfarben  
von Geweben.

M. Reimann (2) bespricht die Methoden, die man anwenden kann, um von gefärbten Stoffen die *Anilinfarben zu entfernen*. Durch Chlor lassen sich diese Farben auf Baumwolle leicht zerstören. 90-procentiger Spiritus entzieht die Anilinfarben der Wolle und Seide. Sehr gut gelingt aber die Entfärbung der Stoffe, wenn man reducirende Salze, wie Zinnchlorür oder Cyankalium, auf dieselben einwirken läßt.

Werthbestim-  
mung der  
Anilinfarben.

Arm. Müller (3) giebt eine neue *Methode für die Werthbestimmung der Anilinfarbstoffe*. Er benutzt dazu die Färbung einer Collodiumschicht durch den Farbstoff. Das benutzte Collodium wird bereitet durch Auflösen von 12 g Schießbaumwolle in 600 cbcm Aether und 350 cbcm Weingeist von 96° Tr. (spec. Gew. 0·8156). Damit die Collodiumhaut immer in gleicher Weise hergestellt wird, gießt Er das Collodium auf den oberen Rand einer reinen klaren Glasplatte, während diese auf einer Holzunterlage liegt, die um 60° gegen die Horizontalebene geneigt ist. Soll nun z. B. ein käufliches Fuchsin auf seinen Gehalt an Farbstoff geprüft werden, so geht man aus von einer Fuchsin-sorten, die ganz den gestellten Anforderungen entspricht. Von diesem Normalfuchsin wiegt man 0·2 g ab, löst sie in 100 cbcm Collodium und gießt die Lösung auf eine Glastafel. Von der zu prüfenden Fuchsin-sorten nimmt man auch genau 0·2 g, löst diese in 50 cbcm Collodium und erzeugt mit einem Tropfen der Lösung einen gefärb-

(1) Dingl. pol. J. **200**, 498. — (2) Färberzeitung 1871, Nr. 24 u. 25; Dingl. pol. J. **201**, 61. — (3) Dingl. pol. J. **202**, 458; Färberzeitung 1871, Nr. 38 bis 46.

ten Fleck auf einer Glasplatte. Ist dieser noch dunkler gefärbt als die Normalplatte, so fügt man zu der Lösung noch so viel Collodium, bis ein Fleck auf einer Glasplatte in seiner *Intensität* genau mit der Normalfärbung übereinstimmt. Aus der auf 0.2 g des zu untersuchenden Fuchsin nöthigen Menge Collodium kann man dann den Reichtum an Farbe berechnen. Ebenso lassen sich Violett, Blau, Grün, Phosphin, Vesuvin, Nigros, Anilinbraun, Rothein, Corallin, Safranin, Coquelicot, African Red untersuchen; Pikrinsäure und Martiusgelb lassen sich in der angedeuteten Weise nicht prüfen, weil sie zu leicht krystallisiren. Um die *Nuance* einer Anilinfarbe zu werthen, stellt man sich Lösungen von je 0.2 g reinen Fuchsin, Violett, Blau u. s. w. in je 100 cbcm Collodium her. Löst man nun die zu prüfende Farbe in demselben Verhältniß in Collodium (0.2 g in 100 cbcm) und erzeugt mit der Lösung einen Fleck auf einer Glasplatte, so kann man durch Vermischen der Normallösungen ein Gemenge der reinen Farben herstellen, das dem zu untersuchenden Farbstoff gleich kommt. In der Anzahl von Kubikcentimeter, die man von den einzelnen Normalfarben braucht, hat man dann ein Maß für die Nuance der zu prüfenden Farbe.

Wertbestimmung der Anilinfarben.

Nach einer Mittheilung von E. Kopp (1) bringt die Firma Knosp in Stuttgart zwei neue Farben in den Handel. Die eine, *Palatin-Orange* genannt, ist bestimmt den Curcumafarbstoff, die andere mit der Bezeichnung *Indulin* hat die Aufgabe den Indigo in der Wollfärberei zu ersetzen. Das Palatinorange ist wahrscheinlich ein Anilinderivat.

Palatin-Orange, Indulin.

J. Brönnner und H. Gutzkow (2) gewinnen *Anthracen* aus dem Steinkohlentheerpech durch Destillation des letzteren aus einer Gasretorte unter Anwendung von überhitztem Wasserdampf; Sie leiten die Dämpfe durch

Anthracen-farben.  
Künstliches Alizarin.

(1) *Monit. scientif.* [3] 11, 482. — (2) *Dingl. pol. J.* 301, 545.

Künstliches  
Alizarin.

ein kurzes aufsteigendes Rohr in ein Zwischengefäß, in dem das Anthracen sich verdichtet, die nicht condensirten Gase werden in Gasbehälter geführt oder direct zur Heizung benutzt. Das Anthracen wird dann auf *Farben* verarbeitet, indem es zunächst durch Behandlung mit Salpetersäure (1·3 bis 1·5 spec. Gew.) oxydirt wird; das Oxydationsproduct wird nach dem Waschen mit Wasser in Schwefelsäure gelöst und in die warme Lösung salpeters. Quecksilber eingetragen. Nachdem die Farbstoffe sich gebildet haben, werden sie durch Wasser oder Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Alaunlösung, Alkalilaugen in Lösung gebracht und aus diesen durch Verdampfen oder Zusatz von Säuren gefällt. Auch andere Oxydationsmittel werden benutzt zur Oxydation des Anthracens, wie Kaliumdichromat und Schwefelsäure, Eisessig u. s. w. Je nach der Art und Menge der Oxydationsmittel erhält man gelbe oder rothe Farbstoffe. — Nach einem späteren Patent erhitzen die Verf. das durch irgend einen Oxydationsprocess aus dem Anthracen erhaltene Oxanthracen mit concentrirter Kali- oder Natronlauge auf 200 bis 250° C. Nach der Beendigung der Reaction wird mit Wasser verdünnt und mit Säuren der gebildete Farbstoff gefällt.

G. Auerbach (1) gewinnt reines *Alizarin*, indem Er rohes Alizarin in Natronlauge auflöst und in die Lösung Kohlensäure anhaltend einleitet. Es entsteht dann ein Niederschlag, welcher Natriumdicarbonat, Alizarin und alizarina. Natrium enthält, während die Wände des Gefäßes sich mit gelben Krusten von Alizarin bedecken. Der Niederschlag, wiederholt mit Wasser gewaschen, giebt durch Behandlung mit Salzsäure oder Schwefelsäure schöne orangerothe Flocken, die sich in Natronlauge mit blauer Farbe vollständig lösen. Aus dem Filtrat von dem durch Kohlensäure entstandenen Niederschlage erhält man durch Zusatz von Säuren ein unreines, in Natronlauge nicht völlig lösliches Alizarin.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 979.

P. Alfraise (1) kommt in einer langen Abhandlung <sup>Künstliches Alizarin.</sup> über die *Geschichte des künstlichen Alizarins* zu dem Schlusse, daß das aus Anthracen dargestellte Alizarin nicht übereinstimmt mit dem aus Krapp gewonnenen Farbstoff. Letzterer liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure allein Phtalsäure, während das künstliche Alizarin bei gleicher Behandlung hauptsächlich eine bitter schmeckende Nitrosäure (Dinitrophenylsäure?) liefert. Verf. schlägt deshalb für das künstliche Alizarin den Namen *Alizapurin* vor.

H. Grothe (2) giebt in einer Abhandlung *Recepte für Druckfarben mit künstlichem Alizarin*, die einen Auszug nicht gestatten.

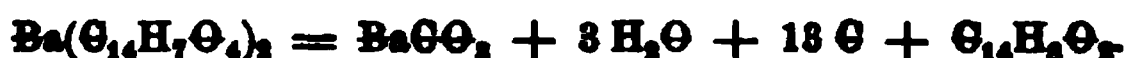
C. Lieberman (3) untersuchte ein beim Schmelzen der Anthrachinonsulfosäure mit Kali *neben Alizarin entstehendes Nebenproduct*. Dasselbe bildet sich in grösserer Menge, wenn die Wirkung des Kali's durch Zusatz von Kochsalz oder Kreide gemässigt wird, findet sich aber in kleinen Quantitäten in jedem künstlichen Alizarin. Von letzterem läßt es sich leicht trennen durch seine Löslichkeit in Barytwasser. Aus der rothbraunen Lösung wird die Verbindung durch Salzsäure in Form einer gelben Gallerte gefällt. Die Substanz sublimirt in gelben Flocken und Blättchen, die aus Eisessig leicht in gelben Nadeln krystallisiren. In Alkalien löst sich die Verbindung mit rothbrauner Farbe; von Beizen wird diese Farbe nicht angenommen, mit Bleizucker aber giebt sie einen hellgelben Niederschlag. Verf. untersuchte ein solches, ihm von Caro zugestelltes Präparat. Es hat die chemische Zusammensetzung:  $C_{14}H_7\frac{\Theta}{\Theta}H$ . Beim Schmelzen mit Kali geht dieses Monooxyanthrachinon in Alizarin über nach der Gleichung:

- (1) Monit. scientif. [3] 1, 291; Chem. News 33, 276. —  
 (2) Döngl. pol. J. 300, 88; Bull. soc. chim. [2] 10, 381. —  
 (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 108; Dingl. pol. J. 190, 414; Bull. soc. chim. [2] 15, 315.

Künstliches  
Alizarin.

$C_{14}H_7\frac{\Theta_2}{\Theta H} + \Theta = C_{14}H_5\frac{\Theta_2}{(\Theta H)_2}$ . Die Entstehung dieser Verbindung hat Verf. noch nicht erklären können.

Fred. Reverdin (1) beobachtete, daß beim Sublimieren eines *künstlichen Alizarins* neben den rothen Nadeln von Alizarin orangegelbe und gelbe vorkommen. Diese hellen Nadeln lösen sich nicht in Natronlauge, sind schwer löslich in Alkohol und werden durch Wasser aus der alkoholischen Lösung nicht gefällt. Zu einer näheren Untersuchung fehlte noch Material. — Das Ausziehen von Mono-oxyanthrachinon aus dem künstlichen Alizarin geschieht zweckmäßiger mit Kalkmilch, als mit Barytwasser, wie Liebermann vorschlug. Alizarins. Baryum ist nämlich in Wasser nicht ganz unlöslich, während bei Anwendung von Kalkmilch eine von Alizarin ganz freie Lösung erhalten wird. — *Alizarins. Baryum*, eine violett gefärbte Masse von Metallglanz, zerfällt bei der trockenen Destillation ohne Theerbildung nach der Gleichung :



Dagegen liefern die Kalk- und Barytverbindungen des *Purpurins* bei gleicher Behandlung kein Anthrachinon, sondern ein gelbbraunes Oel, das erst nach einiger Zeit erstarrt. Deshalb hält Verf. die für das Purpurin vorgeschlagene Constitutionsformel  $C_{14}H_5\frac{\Theta_2}{(\Theta H)_2}$  nicht für richtig. Gegen diese Formel spricht auch der Umstand, daß sich bei der Erzeugung des künstlichen Alizarins niemals Purpurin bildet.

Verarbeitung  
der Abwässer  
von Krapp-  
färbereien.

Die bei der Gewinnung von Garancin nach dem Kochen des Krapppulvers mit verdünnter Schwefelsäure abfallenden schwefels. Waschwässer verarbeitet Pernod (2) auf Oxal-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 978; Monit. scientif. [3] 1, 679.  
— (2) Aus Bull. de la soc. industr. de Mulhouse 40, 414; Dingl. pol. J. 200, 315.

*säure und Farbstoffe.* Er neutralisirt die Flüssigkeit in großen Bassins mit Kalkhydrat. Wenn der entstandene Niederschlag sich abgelagert hat, kann man die Wässer in den Fluß leiten ohne schädliche Wirkung auf das Flußwasser. Der Niederschlag wird darauf mit viel Wasser, dem etwas Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt ist, gewaschen und so von dem überschüssigen Kalk befreit. Der dann auf einem Filter gesammelte Niederschlag wird mit Schwefelsäure zersetzt, um die Oxalsäure frei zu machen. Die Lösung wird in Bleipfannen eingedampft und liefert Krystalle von Oxalsäure. Der Rückstand, wesentlich aus Gyps und wenig Farbstoff bestehend, wird mit heißem Wasser von der größten Menge des Gypses befreit; es bleibt die kleine Menge von Farbstoff in Form eines Breies übrig, der beim Färben sehr reine Nuancen liefert.

Verarbeitung  
der Abwässer  
von Krapp-  
färbereien.

Armand Müller (1) bespricht die *Wiedergewinnung von Weinsäure und Oxalsäure aus den Aetzküpen der Türkischroth-Färbereien.* Eine gute Aetzung des weißen Grundes der Gewebe findet nur statt, wenn eine gewisse Menge freien Kalks neben dem Chlorkalk in der Aetzküpe enthalten ist. Der Niederschlag, der sich in den Küpen ansammelt, enthält deshalb immer nicht unbedeutende Mengen von Kalkhydrat und von Calciumcarbonat. Durch längere Benutzung der Flüssigkeit wird das Kalkhydrat allmählig an die Säuren gebunden, mit denen die Gewebe beim Drucken behandelt waren. Aus einer Küpe wurde der Niederschlag zum Theil herausgenommen, nachdem sie fünf Tage gedient hatte, und verglichen mit dem Niederschlage, der sich nach Benutzung der Küpe während zwei Wochen gebildet hatte. Im ersteren waren 16.51 Proc. Weinsäure und 3.77 Proc. Oxalsäure in Form von Calciumsalzen enthalten neben 59.61 Proc. Kalkhydrat, während

(1) Chem. Centr. 1871, 134; Dingl. pol. J. 200, 227.



Verarbeitung  
der Abwässer  
von Krapp-  
färbereien.

im zweiten 32·12 Proc. Weinsäure und 7·42 Proc. Oxalsäure als Kalksalze neben 23·35 Proc. Kalkhydrat vorkamen, ja in einem Falle hatte Verfasser ein solches Gemisch zu verarbeiten, in dem 37·13 Proc. Weinsäure und 9·70 Proc. Oxalsäure in der Form von Kalksalzen und nur 11·9 Proc. Kalkhydrat enthalten war. — Diese Niederschläge verarbeitet Müller so, daß Er sie zuerst durch Waschen mit Wasser von löslichen Salzen befreit und dann mit Schwefelsäure zersetzt. 100 kg Niederschlag wurden mit 50 l Wasser gemischt, dann die nöthige (durch einen Vorversuch bestimmte) Menge von Schwefelsäure zugefügt und schließlich das Gemisch durch eingeleiteten Dampf zum Sieden erhitzt. Etwaiger Ueberschuß von Schwefelsäure wird durch Baryumtartrat beseitigt. Die so erhaltene Lösung der Säuren besitzt ein spec. Gew. von 20 bis 26° B. und kann direct in der Färberei wieder benutzt werden; durch Eindampfen und fractionirte Krystallisation können die beiden Säuren auch voneinander getrennt werden. — Sehr zweckmäfsig ist es, zum Aetzen das Natriumhypochlorit zu benutzen. Chlorkalklösung wird durch Zusatz von Soda zersetzt. Bei Verwendung der geklärten Lösung entstehen die Natriumsalze der organischen Säuren. Fügt man nachher wieder eine Lösung von Chlorkalk zu, so werden die organischen Säuren als Kalksalze gefällt und die Lösung ist wieder zum Aetzen bereit. Die gefällten Kalksalze erhält man in dieser Weise rein von Kalkhydrat, so daß man weniger Schwefelsäure zu ihrer Zersetzung bedarf.

Aurin,  
Corallin.

R. S. Dale und C. Schorlemmer (1) untersuchten das von Kolbe und Schmitt (2) zuerst durch Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Phenol dargestellte *Aurin* oder *gelbe Corallin*. Die im Handel vorkommenden

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 574, 971; Zeitschr. Chem. 1871, 575; Chem. News 24, 282; Bull. soc. chim. [2] 16, 374. — (2) Jahresber. f. 1861, 711.

Aurin,  
Coralin.

Farbstoffe sind Gemische verschiedener Körper. Aus starker Essigsäure krystallisirt der reine Farbstoff in diamantglänzenden chromrothen oder in dunkelrothen Nadeln mit stahlblauem Flächenschimmer. Um diesen reinen Farbstoff zu erhalten versetzt man eine weingeistige Lösung von rohem Aurin mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak. Es entsteht dann eine in Weingeist unlösliche Verbindung von Aurin mit Ammoniak, die filtrirt, mit Weingeist gewaschen und an die Luft gebracht oder mit Essigsäure behandelt das Ammoniak verliert. — Aus heisser concentrirter Salzsäure krystallisirt das Aurin in haarförmigen rothen Nadeln, welche bei 110° getrocknet noch Salzsäure enthalten. Ebenso fällt Salzsäure aus einer Lösung von Aurin in Natronlauge Aurin mit einem Salzsäuregehalte aus. Aus weingeistiger Lösung krystallisirt das Aurin in mattrothen Nadeln mit grünem Flächenreflex. Bei 110° verlieren diese Krystalle allen Weingeist, aber erst bei 140 bis 180° das Wasser. Bei 200° getrocknet (H. Fresenius giebt an, die Krystalle schmelzen bei 156°) gab das nicht geschmolzene Präparat Zahlen bei der Analyse, die der Formel  $C_{20}H_{14}O_8$  entsprechen. Ist diese Formel richtig, so könnte man sich die Entstehung durch folgende Gleichung veranschaulichen :



Bei 110° getrocknet hat das Aurin die Zusammensetzung  $C_{20}H_{14}O_8 + H_2O$ . Durch Reduction des Aurins in alkalischer Lösung bekommt man bekanntlich eine farblose Verbindung. Dieses *Leukaurin* entsteht aber am reinsten, wenn man auf eine Lösung von Aurin in starker Essigsäure Zinkstaub einwirken läßt. Das so erhaltene Leukaurin besitzt aus Essigsäure umkrystallisirt die Zusammensetzung  $C_{20}H_{16}O_8$ , vielleicht identisch mit der von Caro und Wanklyn durch Wirkung von salpetriger Säure auf Rosanilin dargestellten Verbindung. Aurin verbindet sich mit schwefliger Säure zu einer rothen, mit sauren Alkali-

Aurin,  
Corallin.

sulfiten zu farblosen Verbindungen, deren Untersuchung über die Molekulargröße des Aurins Aufschluß geben wird. Aurin mit weingeistigem Ammoniak auf 140° erwärmt giebt rothes Corallin.

Rosolsäure.

H. Fresenius (1) hat ebenfalls die von Ihm als *Rosolsäure* bezeichnete Verbindung studirt, die man nach Kolbe-Schmitt durch Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Phenol erhält. Ihm gelang es, die Verbindung rein zu erhalten durch Bereitung des Magnesiasalzes, Lösen in heißem Wasser, Fällen mit Salmiak, Wiederholung dieser Behandlung, bis in der wässerigen Lösung des Magnesiasalzes eine alkalische Lösung von Ferridcyankalium keine dunklere Färbung hervorbrachte, endlich Zersetzen dieses Magnesiasalzes durch Salzsäure und Krystallisiren des Niederschlages aus Alkohol oder Eisessig. Die rothen grünschillernden Krystalle schmelzen bei 156° zu einer cantharidenfarbigen Masse, aber noch bei höherer Temperatur verliert die Verbindung Wasser. — Durch Schmelzen mit Kali verwandelt sich die Rosolsäure in eine harzartige Masse, die sich bei Behandlung mit Schwefelsäure in eine flockige und eine harzige Masse zerlegt. Aether und Alkalien lösen beide Substanzen. Eine alkalische Lösung von Ferridcyankalium bewirkt in der alkalischen Lösung der Zersetzungsproducte Rückbildung von Rosolsäure. — Eisen und Essigsäure veranlassen die Bildung von *Leukorosolsäure*. — Concentrirte Salpetersäure liefert Nitroproducte, unter denen sich eines durch Krystallisation auszeichnet. — Bei der Destillation der Rosolsäure mit Zinkstaub scheint sich Diphenyl zu bilden, jedoch ist dieses nicht das einzige Zersetzungsproduct.

Cochenille.

Um über die Constitution des *Cochenillefarbstoffes* Aufschluß zu erhalten, untersuchten C. Liebermann und

(1) J. pr. Chem. [2] 3, 477; Bull. soc. chim. [2] 18, 375.

W. A. van Dorp (1) das am besten bekannte Zersetzungs-<sup>Cochenille.</sup>product dieses Farbstoffes, die von Warren de la Rue beschriebene *Nitrococcussäure*. Sie fanden, daß man zu ihrer Darstellung nicht von dem reinen Farbstoff, sondern von dem käuflichen Cochenillecarmin ausgehen könnte. Trägt man diesen in kochende Salpetersäure (1.37 spec. Gew.) ein, erwärmt, bis die Entwicklung von rothen Dämpfen aufhört, so bekommt man durch Eindampfen einen Krystallbrei, aus dem man durch Umkrystallisiren aus salpetersäurehaltigem Wasser die Nitrococcussäure von der Oxalsäure trennen kann. — Die Nitrococcussäure liefert mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 180° erwärmt unter Entwicklung von Kohlensäure ein zu Krystallen erstarrendes Oel, welches beim Umkrystallisiren aus Wasser eine neue Säure in langen gelben Nadeln liefert, die als Trinitrokresol erkannt wurde ( $C_7H_4(NO_2)_3OH$ ). Dieselbe Substanz bildet sich beim Erhitzen der Nitrococcussäure mit rauchender Salzsäure auf 180°. Die Reaction verläuft nach der Gleichung :



Es ist also nachgewiesen, daß die Nitrococcussäure zu betrachten ist als Trinitrokresotinsäure, der Cochenillefarbstoff muß also mit Methylgruppen versehene Benzolreste enthalten. — Um nun den Theil des Carminmoleküls zu isoliren, welcher zur Bildung der Nitrococcussäure Veranlassung giebt, versuchten die Verfasser die Spaltung des Farbstoffes mit Schwefelsäure. In concentrirter Schwefelsäure gelöster Cochenillecarmin färbt sich bei 120° violett unter Entwicklung von  $CO_2$  und  $SO_2$ . Nachdem das Gemisch einige Zeit auf 140 bis 150° erwärmt war, wurde es in Wasser gegossen und der dadurch in braunen Flocken

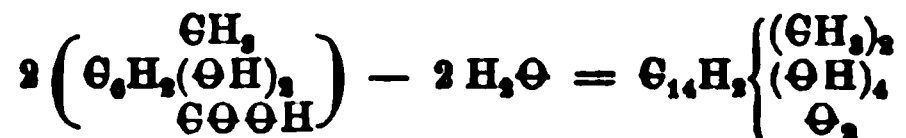
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 655; Chem. News **24**, 172; Bull. soc. chim. [2] **18**, 876; ausführl. Ann. Chem. Pharm. **188**, 97.

Cochenille.

abgeschiedene Körper aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen, theilweise sublimirbaren gelbrothen Nadeln haben die Zusammensetzung  $C_{16}H_{12}O_6$ ; die Verfasser nennen den Farbstoff *Ruficoccin*. Sie geben ihm die Constitutions-

formel  $C_{14}H_2 \left\{ \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ (OH)_4 \\ O_2 \end{matrix} \right.$  und veranschaulichen seine Entstehung

aus der beim Nitriren die Bildung von Nitrococcussäure veranlassenden Substanz durch die Gleichung :



Durch Behandlung des Farbstoffes mit Zinkstaub erhielten Sie einen Kohlenwasserstoff, der dem Anthracen ähnlich ist, mit Pikrinsäure eine rothe Verbindung bildet, aber bei  $190^\circ$  schmilzt.

Photogra-  
phie.  
Gefäße für  
Silberlösun-  
gen.

J. Spiller (1) beobachtete, daß Metallgefäße, welche mit einer Nickelschicht überzogen sind, Silbernitrat nicht zersetzen und schlägt derartige Gefäße vor zum Aufbewahren der Silberlösungen bei Photographen.

Zersetzung  
von Photo-  
graphieen.

J. Spiller (2) hat Beobachtungen mitgetheilt über die Zerstörung der Photographieen durch die in der Pappe enthaltenen unterschwefligsauren Salze, welche von deren Verwendung als Antichlor herrühren.

Collodium.

E. Zettnow (3) suchte durch eine Reihe von Versuchen festzustellen, auf welche Weise man eine nitrierte Cellulose herstellen könnte, die immer ein gleich gutes Collodium liefere. Er befolgte die Vorschrift von Liesegang und richtete Seine Aufmerksamkeit auf Col-

(1) Chem. News 24, 174; Pharm. J. Trans. [8] 3, 368. —  
(2) Monit. scientif. [8] 1, 124. — (3) Pogg. Ann. 144, 310.

Collodium.

*lodiumpapier*, d. h. aus Seidenpapier hergestelltes Nitro-product. Er empfiehlt dazu folgende Verhältnisse: Zu 550 cbcm eines Gemisches aus gleichen Volumen Salpetersäure und Schwefelsäure, erstere von 1.47 spec. Gew. bei 20° C., letztere von 1.845 spec. Gew., wurden 75 cbcm Wasser zugesetzt, dann 18.0 g Seidenpapier eingetaucht und bei 55° C. 1 Stunde in dem Gemisch gelassen. Das Seidenpapier nahm 42 Proc. am Gewichte zu. — Zu einem Gemisch von 50 cbcm Salpetersäure vom spec. Gew. 1.470 und 100 cbcm Salpetersäure von 1.364 spec. Gew. wurden 100 cbcm Schwefelsäure von 1.845 spec. Gew. gesetzt und in dieses Gemisch bei 55° C. 18 g Seidenpapier eingetragen. Das Product wog 25 g, hatte also 39 Proc. zugenommen. — 150 cbcm Salpetersäure von 1.363 spec. Gew. und 300 cbcm Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.840 wurden gemischt und 12 g Seidenpapier eingelegt bei 52°. Nach 20 Minuten war ein vollständig lösliches Collodiumpapier entstanden unter Gewichtsvermehrung um 33.3 Proc. — 150 cbcm Salpetersäure von 1.363 spec. Gew. und 400 cbcm Schwefelsäure von 1.820 spec. Gew. erzeugten aus 12 g Seidenpapier bei 51 bis 47° C. in 20 Minuten 16.8 g lösliches Collodiumpapier. — Alle die so erhaltenen Papiere gaben ein gutes brauchbares Collodium, wenn man auf 4 g Papier 100 cbcm Alkohol und 100 cbcm Aether anwandte. Nach zwei Tagen waren die Lösungen klar und drei Tage nach dem Zusatz von 20 cbcm Jodcadmiumlösung (18 g Jodcadmium auf 300 cbcm Alkohol) und 10 cbcm Bromcadmiumlösung (13.52 g Bromcadmium in 300 cbcm Alkohol) zu 100 cbcm Rohcollodium waren sie zur Herstellung von Bildern „reif“.

Carey Lea (1) *beschleunigt die Exposition in der Camera obscura* der Photographen mittelst Anwendung von rothem Licht, indem Er an die Wände der Camera ent-

Beschleunigung der Exposition.

(1) Dingl. pol. J. 1888, 265.

sprechend geformte, mit Carminlösung, der etwas Ammoniak zugesetzt wurde, rosa gefärbte Papierstreifen legt.

Sensibilisatoren.

Während sorgfältig gereinigtes Glas beim Behauchen mit Wassertröpfchen bedeckt wird, die die Newton'schen Farben nicht zeigen, überzieht sich die Oberfläche eines frisch gespaltenen Glimmerblättchens mit einer cohärenten Schicht von Wasser beim Behauchen. C. Schultz-Sellack (1) beobachtete, daß dieselbe Reinheit der Oberfläche, wie sie das Glimmerblatt besitzt, auch an den durch Eintrocknen erhaltenen Schichten von Eiweiß, Gummi, Tannin und Pflanzenextracten beobachtet wird. — Jodsilbercollodiumschichten auf einer Glasplatte eingetrocknet sind unempfindlich gegen Licht. Wenn man sie aber mit einer Eiweißschicht überzieht, bleiben sie auch trocken lichtempfindlich. Verf. glaubt, daß diese Erscheinung so erklärt werden könnte, daß auf der getrockneten Collodiumschicht sich Unreinigkeiten ablagerten, welche die Ablagerung von Silbertheilchen an den belichteten Stellen störten, während die reine Oberfläche einer Eiweiß-, Gummi-, Tannin-Schicht eine solche Störung im Proceß der Photographie verhinderte. Eine chemische Wirkung dieser als Sensibilisatoren bezeichneten Ueberzüge will Er nicht annehmen.

Unsichtbare Bilder.

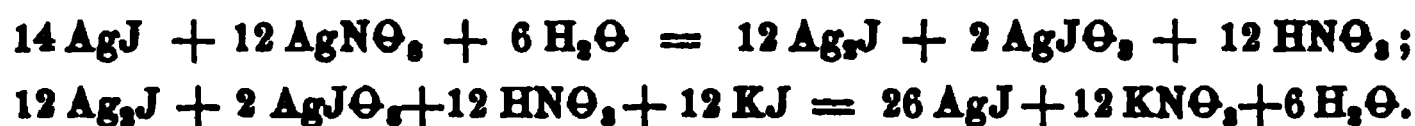
C. Schultz-Sellack (2) spricht über die Färbungen, welche eine Jodsilberschicht zeigt, wenn sie durch Belichtung in Pulver zerfällt. Die Farben sind nach Ihm nicht Dickenfarben der einzelnen Theile, denn sie treten anders auf, wenn man die Luft in den Zwischenräumen durch Wasser oder Firnis ersetzt. Diese Farben sind es auch, welche auf den sogenannten farbigen Photographieen beobachtet werden. Eine chemische Veränderung des

(1) Pogg. Ann. **143**, 171. — (2) Pogg. Ann. **143**, 449; N. Arch. ph. nat. **43**, 410; Dingl. pol. J. **200**, 487.

Chlorsilbers bei der Entstehung der farbigen Photographieen Unsichtbare  
Bilder.  
nimmt der Verf. nicht an.

Ueber den Unterschied der Bilder, welche durch physikalische oder chemische Veränderung der Silberhaloïdsalze durch das Licht entstehen, berichtete auch Vogel (1) und Carey Lea (2).

H. Vogel (3) stellte Untersuchungen an über das *unsichtbare photographische Bild*. Jodsilber ist bekanntlich lichtempfindlich neben Substanzen, welche im Stande sind Jod aufzunehmen, ohne doch das Jodsilber direct zu zersetzen. Das unter solchen Substanzen durch das Licht veränderte Jodsilber verhält sich verschieden gegen Jodkalium je nach der Natur des Körpers, neben dem das Jodsilber belichtet wurde. Unter Silbernitrat belichtetes Jodsilber verliert durch Jodkalium den Lichteindruck vollkommen, dagegen unter gelbem Blutlaugensalz durch das Licht verändertes Jodsilber bleibt bei Behandlung mit Jodkalium zersetzt. Verf. sucht das verschiedene Verhalten der Zersetzungsproducte des Jodsilbers durch folgende Gleichungen zu erklären :



Dagegen bei Gegenwart von gelbem Blutlaugensalz bildet sich :



und auf das rothe Blutlaugensalz wirkt unter den gegebenen Verhältnissen das Jodkalium nicht ein. — Das bei Gegenwart von Silbersalzen zersetzte Jodsilber wird nicht wieder durch Jodkalium hergestellt, wenn zugleich organische Substanzen (Verunreinigungen des Collodiums) zugegen sind. Auch gelbes Blutlaugensalz zerstört den unter Silberlösungen entstandenen Lichteindruck auf Jodsilber.

(1) Am. Chemist [2] 3, 48. — (2) Am. Chemist [2] 3, 180. —

(3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 825; Dingl. pol. J. 202, 458.



Photographi-  
ren mikrosco-  
pischer Prä-  
parate.

J. J. Woodward (1) beschreibt eine Methode zum Photographiren mikroskopischer Präparate mit Sonnenlicht.

Copiren auf  
photographi-  
schem Wege.

G. Meißner (2) giebt eine Methode an, um Zeichnungen auf photographischem Wege zu copiren.

W. F. Gintl (3) benutzt *rothes Blutlaugensalz* zum Copiren von Photographieen. Glattes Papier läßt Er auf einer Lösung von 1 Th. rothem Blutlaugensalz in 10 Th. Wasser, dem Er die Lösung von 1 Th. Gelatine in 5 Th. Wasser zugesetzt hat, schwimmen und trocknet im Dunkeln. Nach der Exposition unter dem Negativ, zu der 10 Minuten bis eine Stunde nothwendig war, wurde das Papier in Eisenchloridlösung gelegt und nachher mit Wasser gewaschen. Der blaue Farbenton wird ein bräunlich-schwarzer mit einem Stich ins Grüne, wenn man dem Eisenchlorid etwas Uranacetat zusetzt.

Verstärkung  
von Kohle-  
bildern.

Wharton Simpson (4) *verstärkt* nach dem Verfahren von Swan *Kohlebilder* durch Uebergießen derselben mit einer Lösung von Kaliumpermanganat. Die Gelatine zersetzt dieses Salz unter Fällung von Manganperoxyd.

Lichtempfind-  
lichkeit des  
Kautschuks.

Wharton Simpson (5) theilt mit, daß nach einer Beobachtung von Swan *Kautschuk durch Licht* so *beeinflusst* wird, daß die belichteten Stellen auf einen lithographischen Stein übertragen demselben die Fähigkeit ertheilen, an den belichteten Stellen fette Schwärze anzuziehen. Man überzieht einen Bogen mit einer Lösung von Kautschuk in Benzol, belichtet die dünne Kautschukschicht unter einem Negativ und überträgt sie dann auf den Stein. — Belichteter Kautschuk ist brüchig; er löst sich in Alkohol, aber nicht in Benzol und Terpentinöl.

(1) Sill. Am. J. [3] 2, 258. — (2) Dingl. pol. J. 200, 489. — (3) Chem. Centr. 1871, 591; Dingl. pol. J. 202, 387; Bull. soc. chim. [2] 16, 359. — (4) Dingl. pol. J. 202, 388; Bull. soc. chim. [2] 16, 360. — (5) Berliner photographische Mittheilungen, März 1871, 307 Dingl. pol. J. 200, 511; Bull. soc. chim. [2] 16, 181.

Mergat (1) benutzt die Schwärzung von Papieren, <sup>Erzeugung von Bildern durch Quecksilberdämpfe.</sup> die mit einer ammoniakalischen Silberlösung oder mit den Chloriden von Palladium, Platin, Iridium getränkt sind, durch Quecksilberdämpfe (2), zur Herstellung von *unlöslicher Schrift*, zur *Vervielfältigung von Photographieen*, zum *Naturselbstdruck von Blättern, Holz u. s. w.* Es genügt, die positiven Photographieen u. s. w. mit Quecksilberdämpfen zu behandeln, dann gegen das empfindliche Papier zu pressen und schließlich die Abdrücke mit Wasser zu waschen. Es gelang dem Verf. durch einfaches Aufpressen auf empfindliches Papier in den Kleidern und Haaren der Arbeiter, welche nur vier Stunden in einem gut gelüfteten Saale mit dem Belegen von Spiegeln beschäftigt waren, Quecksilber nachzuweisen. — Boussingault (3) hatte früher erkannt, daß die giftige Wirkung der Quecksilberdämpfe auf die Pflanzen durch Schwefeldämpfe beseitigt werden kann, wonach man Mergat veranlaßt hat, den schützenden Einfluß des Schwefels in Werkstätten näher zu prüfen.

(1) Compt. rend. 33, 1858. — (2) Siehe diesen Bericht S. 50. —

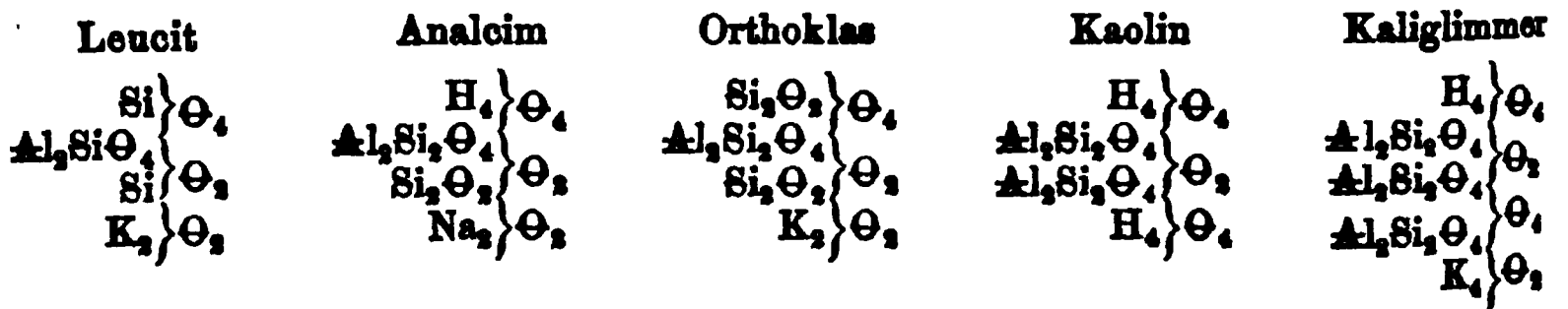
(3) Vgl. Compt. rend. 33, 1861.

---

# Mineralogie.

Allgemei-  
nes.  
Mineralogie  
und Chemie.

In einem Aufsätze über die *Aufgaben der Mineral-  
chemie* (1) betont G. Tschermak (2) die Möglichkeit,  
durch das Studium der Umwandlungen eines Minerals zu  
einem Einblick in den Bau der Verbindungen zu gelangen.  
Als Beispiel dient ihm der Zusammenhang, den Orthoklas  
auf der einen Seite mit Leucit und Analcim, auf der  
anderen mit Kaolin und Kaliglimmer dadurch zeigt, daß  
er sich aus den erst genannten Mineralien bilden, in die  
letzteren umwandeln kann; Verhältnisse, die Tschermak  
durch folgende Formeln fixirt, deren nähere Motivirung  
wir hier übergehen müssen :



Verwandte Arbeiten siehe unter Silicate.

Krystallo-  
graphie.

A. Schrauf (3) veröffentlicht die zweite Lieferung  
Seines Atlas der Krystallformen, die Species Anglesit, An-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1265 u. 1284. — (2) Min. Mitth. 1871,  
98. — (3) Wien 1871; Jahrb. Min. 1871, 180.

hydrit, Anorthit, Antimon, Antimonit, Apatit und Aphanesit (Klinoklas) enthaltend.

H. Fischer (1) liefert eine Fortsetzung Seiner mikroskopischen Studien (2). Er behandelt eine Reihe von Silicaten (Uralit, Serpentin, mit ihnen verwandte Species, Brandisit, Chiasolith, Andalusit u. s. w.). Mikroskopia.

L. Raab (3) untersuchte eine Reihe von Mineralien auf Baryt und Mangan. Der Analytiker wies BaO im isländischen Stilbit nach und ist geneigt, viele der Angaben des Vorkommens dieser Erde in Feldspathen auf Rechnung unvollkommener analytischer Methoden zu setzen. Mangan wurde in mehreren Chromeisenproben gefunden, besonders in denen aus Sibirien und Norwegen, zurücktretend in solchen vom Ural und Texas. Verbreitung  
von Ba und  
Mn.

Beiträge zur mineralogischen Topographie *Oesterreichs* liefert J. Niedzwiedzki (4); A. Pichler (5) beschreibt Tiroler Mineralvorkommnisse, H. Höfer (6) solche aus Kärnthen. Mineralogi-  
sche Topo-  
graphie.

W. B. Clarke (7) publicirt eine sehr ausführliche Skizze über das Vorkommen der Diamanten in den verschiedenen Erdtheilen und knüpft daran historisch-kritische Excurse über die verschiedenen Ansichten, ihre Bildung betreffend. — F. v. Hochstetter (8) giebt einen Katalog der die südafrikanischen Diamanten begleitenden Mineralien. Es sind dies Brauneisenstein, Achat, Chalcedon, Karneol, Jaspis, Heliotrop, seltener Opal und Granat. — Nach J. Shaw (9) finden sie sich zugleich mit Brocken von Quarzit, Granit, Thonschiefer, Granat, Turmalin, Spinell, Metalloide.  
Diamant.

(1) Kritische mikroskopisch-mineralogische Studien. Erste Fortsetzung, Freiburg; Verh. geol. Reichsanst. 1871, 268. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1181. — (3) Aus einer gekrönten Preisschrift in N. Rep. Pharm. 20, 1; im Ausz. Jahrb. Min. 1871, 517. — (4) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 803. — (5) Jahrb. Min. 1871, 52. — (6) Aus Jahrb. d. nat.-hist. Landesmuseums von Kärnthen in Jahrb. Min. 1871, 77. — (7) Chem. News 24, 16, 40, 64, 78. — (8) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 353. — (9) Sill. Am. J. [8] 1, 69.

**Diamant.** Achat und Eisenkies, eingebettet in einen fetten Thon. — Auch H. B. Geinitz (1) berichtet nach ausländischen Quellen und dem Materiale der Dresdener Sammlung über die Gesteine dieses Diamantvorkommens. — H. J. Burkart (2) schildert das Auftreten der Diamanten im Territorium Arizona, Nordamerika.

Mikroskopische Einschlüsse im Xanthophyllit aus den Schischimskerbergen im Slatousker Revier, Ural, deutet P. v. Jeremejew (3) als Diamanten. Von Krystallformen glaubt Er  $\frac{mOn}{2}$  und ein untergeordnetes  $\frac{O}{2}$ , ersteres mit gekrümmten, letzteres mit ebenen Flächen gefunden zu haben. Die Kryställchen liegen parallel, mit den trigonalen Zwischenachsen senkrecht zur Spaltung des Xanthophyllits. — Von K. Lissenko ausgeführte Verbrennungsversuche bestätigen das Auftreten der Kohlensäure in Proben, welche man vorher durch Kochen in Säuren von Carbonaten u. s. w. befreit hatte.

**Graphit.** Im Graphit von Karsok, Grönland, der 8 bis 10 Zoll mächtige Lager in Thon, Sand und Conglomerat (vermuthlich der Kreideformation) bildet, fand T. Nordström (4), nachdem das Material bei 120° getrocknet ward: 93.7 bis 95.7 C, 0.2 bis 0.7 H und 3.6 bis 4.9 Asche.

J. Woldrich (5) publicirt Analysen zweier Graphitproben aus dem Gneisse des Böhmerwaldes: 1. von Mehlhüttel bei Hadrava; 2. von Groß-Zděkau; J. Stingl (6) solche von Rottenmann im Ennsthale, Steiermark (Nr. 3 bis 5):

(1) Jahrb. Min. 1871, 767. — (2) Aus Berggeist in Jahrb. Min. 1871, 756. — (3) Jahrb. Min. 1871, 275 u. 589; Mittheilung von G. Rose in Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 903. — (4) Nach schwedischen Quellen von C. Rammelsberg bearbeitet: Zeitschr. geol. Ges. 33, 739. — (5) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 38. — (6) Dingl. pol. J. 189, 115; Verh. geol. Reichsanst. 1871, 48.

|    | C     | HO   | X *)  | Summe   |
|----|-------|------|-------|---------|
| 1. | 49.65 | 1.80 | 48.55 | 100     |
| 2. | 89.72 | 0.68 | 9.60  | 100     |
| 3. | 85.00 | —    | 14.89 | 99.89   |
| 4. | 87.16 | —    | 12.66 | 99.82   |
| 5. | 82.21 | —    | 17.92 | 100.13. |

\*) Asche (Thon, Eisenoxyd, Sand).

Ueber die Natur der letzteren Proben entspann sich, nachdem H. Wolf (1) sie „anthracitische Graphite der Silur-Formation“ genannt hatte, zwischen Diesem (2) und A. Bauer (3) eine Debatte, welche die Zugehörigkeit derselben zu ächtem Graphit aus chemischen und geologischen Gründen bewies.

Nach T. L. Phipson (4) enthält das Gold der Pionermine im District Cariboo, Neu-Schottland, 6.25 Proc. Silber. Gebunden ist das Gold Neu-Schottlands an Quarzite und eigenthümliche Talkschiefer, in denen Phipson wägbare Mengen Beryllerde nachwies (5). — Im Gold von Vancouver Island fand F. Wibel (6) :

Metalle.  
Gold.

| Au    | Ag   | Cu   | Fe   | Spec. Gew. |
|-------|------|------|------|------------|
| 91.86 | 6.63 | 1.00 | 0.51 | 18.5.      |

Die Abwesenheit von Hg und Pb wurde ausdrücklich constatirt.

R. Pumpelly (7) berichtet über die Paragenesis und Bildungsweise des Kupfers vom Obernsee, speciell des Vorkommens in der Umgebung des Portage Lake. Unter den Melaphyrmandelsteinen unterscheidet Pumpelly zwei Varietäten, eine braune bis röthliche, besonders zur Mandelbildung geneigt, und eine graulich-grüne, sehr dichte und harte. In beiden Abarten sind die Blasenräume selten

Kupfer.

- (1) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 49; Dingl. pol. J. 1871, 429. —  
 (2) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 114. — (3) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 115; Dingl. pol. J. 1871, 50. — (4) Chem. News 24, 99. —  
 (5) Vgl. unter Geologie. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 189. —  
 (7) Sill. Am. J. [3] 2, 188, 243, 347; Jahrb. Min. 1872, 538.

**Kupfer.** hohl, gewöhnlich mit Laumontit, Leonhardit, Kalkspath, Quarz, Grünerde, Delessit, Analcim, Prehnit, Epidot, Orthoklas, Kupfer ausgekleidet. — Die Conglomerate, die nach H. Credner (1) auf Keweenaw Point wesentlich aus Felsitporphyrbruchstücken gebildet werden, bestehen am Portage Lake aus Porphyrit. Die Altersverhältnisse der Mineralien in den Mandeln scheinen anzudeuten, daß Chlorit sich aus Hornblende oder Augit gebildet hat, gleichzeitig oder doch unmittelbar später Laumontit. Ihnen folgten Prehnit und Epidot, später Quarz. Kupfer ist jünger als Quarz, von dem eben so wie vom Kupfer Pseudomorphosen nach Laumontit vorkommen. In diese Zeit fiel wohl auch die Bildung der Grünerde, der dann erst Analcim, Apophyllit, Orthoklas, Datolith folgten. Kalkspathgenerationen scheinen allen einzelnen dieser Bildungsperioden zu entsprechen; so beweist speciell die verschiedene Verwachsung mit Kupfer, daß der Kalkspath bald älter, bald gleichzeitig, bald jünger als dieses ist.

H. Bowman (2) fand bei Verarbeitung spanischer Erze unter Kupferkies eine etwa 10 kg schwere Masse gediegenen Kupfers mit zahlreichen Hohlräumen. Eine von W. Moody unternommene Analyse ergab :

| Cu    | Fe   | Zn   | Ni   | Co   | Sb   | As   | S    | O    | Summe | Sp. Gew. |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|----------|
| 84.80 | 5.54 | Spur | 0.28 | 0.14 | 0.50 | 7.10 | 0.73 | 0.41 | 99.50 | 8.4      |

**Eisen.** Elie de Beaumont (3) richtet bei Gelegenheit einer Debatte über antediluvianische Meteorfalle die Aufmerksamkeit auf ein in Knollen auftretendes Eisen aus dem Jurakalk von Groslée (Rhonethal). — Nach Moissenet (4) reagirt die mit Oxyd bedeckte Probe weder auf Co noch auf Ni, würde also auf *tellurisches* Eisen hinweisen.

**Arsenide.** D. Waldie (5) beschreibt unter dem Namen O'Rileyit ein Arsenid von Burmah. Die frische Oberfläche ist stahl-

O'Rileyit.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1188. — (2) Chem. News 22, 19. — (3) Compt. rend. 32, 187. — (4) Compt. rend. 32, 761. — (5) Chem. News 22, 4.

grau, metallglänzend, die angelaufene schwarz, erdig. Strich dunkelgrau, Härte = 5·3. Mit Uebergang einer Analyse mit bedeutendem Verluste, von der es zudem fraglich ist, ob sie sich auf dieselbe Substanz bezieht, giebt A eine vollständige Analyse, B das Mittel aus zwei Bestimmungen der Hauptbestandtheile :

|    | Cu    | Fe    | As    | Sb              | X*)  | Y**) | Summe | Spec. Gew.      |
|----|-------|-------|-------|-----------------|------|------|-------|-----------------|
| A. | 12·18 | 43·12 | 38·45 | 0·54            | 0·12 | 6·19 | 99·55 | 7·348 bis 7·428 |
| B. | 13·28 | 43·88 | 37·03 | nicht bestimmt. |      |      |       |                 |

\*) Erdige Beimengungen. \*\*) Nach zwölfstündiger Digestion mit verdünnter Salzsäure löslich und aus 1·21 CuO, 1·97 FeO, 1·89 PbO und 1·12 AsO<sub>3</sub> bestehend.

C. G ü t t l e r (1) lieferte folgende Analysen des Arsen- Arseneisen.  
eisens von Reichenstein, Schlesien. A und B derbe Va-  
rietät, C nadelförmige Krystalle :

|    | S    | As    | Fe    | X*)  | Summe | Spec. Gew. |
|----|------|-------|-------|------|-------|------------|
| A. | 1·98 | 66·59 | 28·28 | 2·06 | 98·86 | 6·97       |
| B. | 1·97 | 67·81 | 28·19 | 1·14 | 99·11 | 7·05       |
| C. | 1·02 | 66·57 | 31·08 | 0·92 | 99·59 | 7·41       |

\*) Bergart.

Den Goldgehalt, von dem nicht zu ermitteln war, ob er nur auf gediegen Gold zu beziehen sei, bestimmte Er zu 0·312 Proc.

F. S a n d b e r g e r (2) untersuchte den Weisnickelkies Weisnickel-  
kies.  
(*Rammelsbergit*) von Schneeberg von Neuem. Es lagen strahlige Aggregate, Fragmente eines sphäroïdischen Knollens vor, in sehr kleinen Drusen entwickelte Kryställchen der rhombischen Form  $\infty P.n\check{P}\infty$ . Die Härte ward abweichend von den gewöhnlichen Angaben zu 4·5 bestimmt. — Der Wismuthgehalt der von A. Hilger ausgeführten Analyse (A) rührt, wie die Loupe zeigt, von einer Beimengung gediegenen Wismuths her. — Vergleichsweise ist die ältere Analyse E. Hofmann's (3) unter B bei-

(1) Nach Seiner Dissertation in Jahrb. Min. 1871, 81. — (2) Münchener Sitzungsber. 1871, 202; Jahrb. Min. 1871, 985. — (3) Rammelsberg, Handb. der Mineralchemie 8. 21.



Weissnickel-  
kies.

gefügt. Trotz der Abweichungen derselben dürfte NiAs als Formel anzunehmen sein. Die Verwitterungsproducte sind arsenige Säure und Nickelblüthe. Umgeben ist der Weissnickelkies von innig mit Quarz gemengtem Speiskobalt, auf welchen Sandberger die E. Hofmann'sche Analyse C (1) bezieht. Im Hinblick auf die unbestimmte Begrenzung zwischen Kern und Hülle nimmt Sandberger gleichzeitige Bildung und spätere Concentration der Nickelverbindung im Innern an und zieht zur Vergleichung das Zusammenvorkommen von Kupfernichel und Speiskobalt in Wittichen heran. Auch dort bildet die Nickelverbindung (D) den Kern, der Speiskobalt (E) die Hülle von Sphäroiden :

|    | As     | S    | Bi    | Ni     | Co    | Cu   | Fe    | Summe  | Sp. Gew. |
|----|--------|------|-------|--------|-------|------|-------|--------|----------|
| A. | 68.300 | Spur | 2.662 | 26.650 | Spur  | Spur | 2.060 | 99.672 | 7.9      |
| B. | 71.30  | 0.14 | 2.19  | 28.14  | —     | 0.50 | —     | 102.27 | —        |
| C. | 70.37  | 0.66 | 0.01  | 1.79   | 13.95 | 1.39 | 11.71 | 99.88  | —        |
| D. | 53.49  | 1.18 | —     | 43.86  | Spur  | —    | 0.67  | 99.20  | —        |
| E. | 69.70  | 4.71 | —     | 8.52   | 10.11 | —    | 5.05  | 98.09  | —        |

Sulfuride  
mit Sb und  
As.  
Ullmannit.

M. v. Lill (2) analysirt Ullmannit vom Rinkenbergr in Kärnthen, wo er sich in talkigem Thonschiefer vorfindet. Das zinnweisse bis stahlgraue Mineral zeigt  $\infty O \infty . \infty O$  und ist hexaëdrisch spaltbar. Im Gegensatze zu dem arsenfreien Ullmannit von Waldenstein (3) enthält es As, wenn auch nicht so viel als der aus der Lölling (4). Die Analyse ergab :

| S     | Sb    | Ni*)  | As   | Summe | Spec. Gew. |
|-------|-------|-------|------|-------|------------|
| 15.28 | 56.07 | 27.50 | 0.94 | 99.79 | 6.63.      |

\*) Mit Spuren von Co.

Kobaltglanz.

P. Groth (5) beschreibt als neu am Kobaltglanze von Skutterut die Flächen  $2O$  und  $\infty O$ .

(1) Rammelsberg, Handb. der Mineralchemie S. 24. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 131; Jahrb. Min. 1871, 641. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1270. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1192. — (5) Zeitschr. geol. Ges. 23, 661.

C. Zerrenner (1) schildert regelmäßige Verwach- <sup>Arsenkies.</sup>  
sungen zwischen Arsenkies- und Bleiglanzkrystallen.

M. Pattison Muir (2) analysirte ein prismatisch <sup>Sulfuride.</sup>  
krystallisirendes Schwefelantimon von Neu-Seeland : <sup>Antimon-  
glanz.</sup>

| Sb    | Fe   | As   | S     | Summe | Spec. Gew. |
|-------|------|------|-------|-------|------------|
| 71.09 | 0.28 | Spur | 28.47 | 99.80 | 4.625      |

G. vom Rath (3) beschreibt eine Eisenkiescombination <sup>Eisenkies.</sup>  
von Chichiliana, Isère-Departement, mit vorwaltendem  $\infty$ O.  
Dieselbe Stufe zeigt Eisenkiese von pentagonal-dode-  
kaëdrischem Typus, oberflächlich zu Brauneisenstein um-  
gewandelt. — Flächenreiche Eisenkiese fand J. Strüver (4)  
in Meana bei Susa und Pesey, Savoyen.

Zu der Strüver'schen Arbeit über Eisenkies (5) ent-  
hält ein neuer Abdruck (6) der Abhandlung von G. Rose  
über die Hemiëdrie des Eisenkieses und Kobaltglanzes (7)  
einige Berichtigungen.

Beyrichit nennt K. Th. Liebe (8) ein Mineral, das <sup>Beyrichit.</sup>  
sich in schraubenförmig gedrehten und längsgestreiften  
bleigrauen Prismen auf Lammrichs Kaul Fundgrube am  
Westerwald vorgefunden hat. Härte etwas mehr als 3.  
Im Glasrohre giebt das Mineral Schwefel ab und enthält  
neben Spuren von Co und Mn die Mengen unter A. Der  
Formel  $3\text{NiS}, 2\text{NiS}_2$  entsprechen die Werthe B. Gleich-  
zeitig mit diesem Minerale, es theilweise überziehend und  
durchdringend, tritt der unter C analysirte *Haarkies* auf :

|    | S     | Fe   | Ni    | Summe | Spec. Gew.   |
|----|-------|------|-------|-------|--------------|
| A. | 42.86 | 2.79 | 54.23 | 99.88 | 4.7          |
| B. | 43.21 | —    | 56.79 | 100   | —            |
| C. | 35.27 | 1.16 | 63.41 | 99.84 | 5.7 bis 5.9. |

(1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 29, 70. — (2) Phil. Mag. [4] 43, 236;  
Chem. News 24, 163. — (3) Pogg. Ann. 144, 582; Jahrb. Min. 1872,  
426. — (4) Ann: Note mineralogiche in Jahrb. Min. 1871, 752. —  
(5) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1193. — (6) Pogg. Ann. 143, 1. —  
(7) Vgl. Jahresber. f. 1870, 7. — (8) Jahrb. Min. 1871, 840.

**Silberglanz.** A. Schrauf (1) beobachtete am Silberglanz zwei neue Ikositetraëder.

**Bleiglanz.** H. Höfer (2) schildert die geologischen Niveau's, in welchen in Kärnthen Bleiglanz vorkommt.

**Zinkblende.** An der Zinkblende von Kapnik beschreibt C. Klein (3) unter Annahme der von A. Sadebeck vorgeschlagenen Stellungsweise (4)  $+ \frac{2\text{O}_2}{2}$  als neu.

Mehrere Proben Zinkblende von Przibram ergaben Richter (5) einen Gehalt von nur 0.46 bis 0.77 Proc. Cd, während gewöhnlich 1.7 Proc. angegeben werden. — Thallium in den Zinkblenden von Geroldseck im Breisgau und Herbesthal bei Aachen wurde von F. v. Kobell (6) nachgewiesen.

**Magnetkies.** H. C. Hahn (7) fand in einem Magnetkies von New-York nach Abzug der Beimengungen (Apatit und Hornblende) 58.31 Proc. Fe, 2.28 Ni und Co und 39.41 S. Unter Annahme der Vertretung von Fe durch Ni und Co führt dies auf  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ .

**Silberkies.** A. Schrauf (8) untersuchte die von Sartorius (9) aufgestellte Mineralspecies Silberkies, welche G. Tschermak (10) für eine Pseudomorphose erklärt hatte, wiederholt. Das Krystallsystem ist *rhombisch*, die Krystalle *nicht* pseudomorph und mit denen des Sternbergits isomorph;

(1) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 33, 165. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1871, 177. — (3) Jahrb. Min. 1871, 492. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1194. Wir benutzen diese Gelegenheit, um einen Irrthum in dem citirten Excerpt zu corrigiren. Es soll Zeile 8 von unten *nicht* heißen: eines Pyramidentetraëder, sondern: *der* Pyramidentetraëder  $\frac{808}{2}$ ,  $\frac{404}{2}$

oder  $\frac{12012}{2}$ . — (5) Berg- u. hüttenm. Zeitung 39, 148. — (6) Münch.

Acad. Ber. 1871, 73; J. pr. Chem. [2] 3, 179. — (7) Berg- u. hüttenm. Zeitung 39, 65. — (8) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 34, 192; Jahrb. Min. 1872, 94. — (9) Jahresber. f. 1866, 914. — (10) Jahresber. f. 1866, 915.

das spec. Gewicht wurde bei 13° zu 5·53 bestimmt, der Silbergehalt einmal zu 21·2, dann zu 22·3 Proc. gefunden, während Sartorius' Formel 24·77 erfordert.

G. Tschermak (1) beschreibt Kupferkies  $\left(\frac{P}{2}\right)$  als Begleiter des von Ihm in Hallstadt nachgewiesenen Kieserits (siehe daselbst). Kupferkies.

Am Fahlerz von Horhausen bei Neuwied fand C. Klein (2) die neuen Formen  $+\frac{4O4}{2}$  und  $-\frac{3/2 O}{2}$ . Fahlers.

A. Kenngott (3) berechnet die Merbach'sche Analyse (4) der *Sandbergerit* genannten Fahlerzvarietät und findet, daß sie sich, wenn man  $Cu_2S$  von  $RS$  trennen will, auf  $2(4Cu_2S, RS_8) + 4RS, RS_8$  beziehen läßt.

Nach den krystallographischen Untersuchungen, die V. v. Zepharovich (5) anstellte, ist das bisher Schilfglaserz genannte Mineral dimorph und als monokliner Freieslebenit (spec. Gew. 6·35) von Freiberg und Hien-delaencina, Spanien, und als rhombischer Diaphorit (spec. Gew. 5·90) von Przibram und neben Freieslebenit untergeordnet von Bräunsdorf bei Freiberg zu unterscheiden. An letzterem wurden 23 verschiedene Flächen beobachtet und die Achsenverhältnisse zu 1 : 0·4919 : 0·7344 bestimmt. Schilfglaserz,  
Freieslebenit,  
Diaphorit.

M. Websky (6) hatte ein Erz von der Grube Friederike Juliane zu Rudelstadt, Schlesien, als Fahlerz (7) beschrieben, daß sich bei näherer Untersuchung als nach der Formel : Julianit.



- (1) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 53, 314; Jahrb. Min. 1871, 760.  
— (2) Jahrb. Min. 1871, 498. — (3) Aus Züricher Vierteljahrschr. 15, 86 in Jahrb. Min. 1871, 179. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1866, 918. —  
(5) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 53, 130; Verh. geol. Reichsanst. 1871, 124; Jahrb. Min. 1870, 606 und 1871, 277; Sill. Am. J. [3] 1, 381.  
— (6) Zeitschr. geol. Ges. 23, 486; Jahrb. Min. 1872, 218. —  
(7) Vgl. Zeitschr. geol. Ges. 5, 414.

**Julianit.** zusammengesetzt herausstellte. Die Kryställchen ( $\infty O \infty$ , bauchig, mitunter mit  $\infty O$ , selten auch  $O$ ), sind in traubigen Anhäufungen im Kalkspath theils eingewachsen, theils in Drusen desselben ihn überragend. Die ursprünglich bleigrade Farbe geht unter Bildung einer theilweise grünen Verwitterungsrinde in eisenschwarz über. Härte gering, Bruch splitterig, Glanz diamantähnlich. Spec. Gew. = 5.12. Die Analyse ergab :

| S      | As     | Sb    | Fe    | Ag    | Cu     | Summe   |
|--------|--------|-------|-------|-------|--------|---------|
| 26.503 | 16.782 | 1.421 | 0.787 | 0.538 | 52.298 | 98.329. |

Unter Annahme des Verlustes als As resultirt die oben angegebene Formel, und das neue Mineral, welches Websky Julianit nennt, ist demnach isomer mit Rothgültig und schlägt zugleich die Brücke von diesem zu dem mit ihm isomorphen Buntkupfererz durch seinen Gehalt an Fe.

Wasser-  
freie  
Oxyde.  
Quarz.

J. Rumpf (1) beschreibt flächenreiche *Bergkrystalle* von Pack bei Edelschrott und *Rauchtopase* mit 2P2 von der Hochstrasse, Steiermark.

Eine Arbeit über stumpfe Rhomboëder und Hemiskalenoëder am Quarze von Striegau, Schlesien, von M. Websky (2), können wir hier ihres rein krystallographischen Inhalts wegen nur citiren.

A. Stelzner (3) untersuchte die paragenetischen Verhältnisse derjenigen Quarze, welche Trapezoëderflächen zeigen. Dieselben sind an dreierlei Vorkommen geknüpft : an *Granite* (und zwar als primäre, gleichzeitig mit dem Granite gebildete, nicht secundäre Bildungen), an *Erzlagerstätten* der Breithaupt'schen Zinn- und Titanformation, und an *Achat*- und *Chalcedonkugeln*. Allen diesen Vorkommen ist das Mitaufreten gleichalteriger fluor-, chlor-,

(1) Aus Mittheil. des naturw. Vereins f. Steiermark in Verh. geol. Reichsanst. 1871, 176. — (2) Jahrb. Min. 1871, 732, 765, 897. — (3) Jahrb. Min. 1871, 33; Verh. geol. Reichsanst. 1871, 49.

Quarz.

z. Th. auch borhaltiger Mineralien gemeinsam, so daß der Grund der Entwicklung der betreffenden Flächen der prädisponirenden, theilweise vielleicht auch der nachträglich ätzend wirkenden (1) Gegenwart von  $\text{HFl}$  zuzuschreiben ist.

H. E. Benrath (2) beobachtete bei Gelegenheit einer näheren Untersuchung der chemischen Natur der Glasflüsse die Bildung von Quarz in kleinen Säulen neben der eines dem Oligoklas nahe stehenden *Feldspaths* durch Entglasung von Kalknatrongläsern.

A. Forster (3) setzte die Flückiger'schen Versuche über das färbende Princip der *Rauchtopase* (4) fort. Durch optische Untersuchungen und Dichtebestimmungen bewies er zunächst, daß die Färbung nicht auf einer allotropen Modification der Kieselsäure beruhen könnte. Dagegen lieferte ihm die trockene Destillation eine kleine Menge einer bräunlichen Flüssigkeit, welche kohlenst. Ammoniak enthielt, so daß ein N- und C-haltiger organischer Körper die Ursache der Färbung zu sein scheint. Die bei dieser Gelegenheit mit allen Cautelen und Beobachtung aller Factoren bestimmte Dichte des Rauchquarzes bei 0° auf Wasser von 4° bezogen, ergab 2.65027, die des durch Erhitzen entfärbten 2.65022.

Nach P. Groth (5) entstammen die an beiden Enden äußerst regelmäßig ausgebildeten Quarzkrystalle von Rathlinghausen, Osten von Brilon, Westphalen, einem Gange in dem dem Stringocephalenkalke aufgelagerten Kreidesandstein. Die Gangausfüllung besteht aus Letten mit diesen Quarzen, größeren Quarzmassen mit Amethyst, Eisenkiesel und Rotheisenstein.

(1) Vgl. hierzu die Leydolt'schen Versuche in Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 15, 67; Jahresber. f. 1855, 917. — (2) Aus einer Dissertation im Ausz. Jahrb. Min. 1872, 228. — (3) Pogg. Ann. 143, 173; Mittheil. d. naturforschenden Ges. zu Bern 1871, 129; Lotos 22, 215. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1199. — (5) Zeitschr. geol. Ges. 23, 661.

H. Rosenbusch (1) beschreibt Quarzkrystalle, reich an grossen Flüssigkeitseinschlüssen, aus dem Granit von Macabé, Provinz Rio, Brasilien, sowie eigenthümliche röhrenartige Concretionen, bald einfach, bald verästelt (bis zu 5 cm Länge), die aus einem Wechsel von Chalcodon und krystallisirtem Quarz ( $\infty P.R$ ) bestehen. Das Innere ist mit Eisenocker, reich an organischer Substanz, gefüllt. Er hält sie für organischen Ursprungs.

**Tridymit.** A. Streng (2) wies Tridymit im Porphyrit von Waldböckelheim nach. Die sehr zahlreichen Kryställchen lassen  $\infty P$  und  $0 P$ , so wie die charakteristischen Zwillingsbildungen deutlich erkennen und sind bisweilen mit Magnet-eisen-Octaëdern bedeckt. Streng macht darauf aufmerksam, daß es auch bei diesem ersten Funde in älteren Gesteinen ein nicht sehr saures Gestein ist, das den Tridymit enthält, wie auch der Gehalt an Kieselsäure in den vulcanischen Gesteinen, welche Tridymit führen, nicht über 69 Proc. steigt.

**Opal.** H. Behrens (3) liefert eine ausführliche mikroskopische Untersuchung vieler Opale. Als Gemengtheile treten neben der Opalmasse auf: Hydrophan (durch Imprägnirung mit Farbstoffen nachweisbar), Quarz, Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat, Nontronit, Grünsande, Serpentin, Schwefelarsen und Kalk. Nur selten und in geringen Mengen kommt organische Substanz vor. Der Mikrostruktur nach unterscheidet Behrens *homogene* und *gemengte* Opale. Zu ersteren zählen Feueropal, Glasopal, Edelopal, Hyalit; letztere zeigen nur selten eine richtungslose, meist eine lagenweise, mitunter auch oolithische Structur, deren Ursache bisweilen *Tridymit*-Concretionen sind. Das *Farbenspiel* führt Behrens auf dünne reflectirende Lamellen zurück, die ursprünglich horizontal der noch weichen Opal-

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1871, 84, 175. — (2) Mineralog. Mittheil. 1871, 47; Jahrb. Min. 1871, 938. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 64, 519; Jahrb. Min. 1872, 316.

masse eingebettet zu sein scheinen, dann aber beim unregelmäßigen Eintrocknen derselben rissig und geknickt wurden. Dafs eine ungleiche Contraction stattfand, dafür spricht auch die starke Doppelbrechung. Es erwiesen sich alle Edelopale optisch zweiachsig. Lagenweise vertheilte Hohlräume, auf deren Vorhandensein Brewster das Farbenspiel bekanntlich zurückführt, konnte Behrens nicht entdecken.

A. H. Church (1) beschreibt Zirkone (Hyacinthen) Zirkon. von Mudgee, Neu-Süd-Wales. Spec. Gew. = 4.704, nach dem Glühen, wobei Entfärbung eintrat, 4.699. Bei dieser Gelegenheit macht Church auf die häufige Verwechslung des Hyacinths mit gleichgefärbtem Granat aufmerksam. So soll keine der als Hyacinth bezeichneten Gemmen Zirkon sein.

J. Rumpf (2) beschreibt Rutil von Modriach und Ligist, Steiermark. Rutil.

G. vom Rath (3) macht auf das Vorkommen des Zinnsteins im grönländischen Kryolith aufmerksam. Zinnstein.

Am *Sapphir* von Ceylon beschreibt C. Klein (4) die neuen Flächen:  $\frac{14}{3}P2$  und  $\pm \frac{7}{2}R$ , die erstere Form sogar als vorwaltend an dem einen der untersuchten Krystalle. Von einer von v. Kokscharow als  $9P2$  aufgefaßten Fläche macht Er es wahrscheinlich, dafs sie vielmehr als  $\frac{28}{3}P2$  zu deuten sei. Korund.

G. Tschermak (5) fand Eisenglanzkrystalle in einem grobkörnigen Steinsalze von Wieliczka, nach A. Brezina in der Combination  $OR.R - \frac{1}{2}R, \frac{4}{3}P2. \infty P2$ . Eisenglanz.

Nach A. Schrauf (6) tritt an den Rothkupfererzkrystallen von Liskeard, Cornwall, vorwaltend  $\infty O\infty$  auf, Rothkupferers.

(1) Chem. News 33, 78. — (2) Aus den Mittheil. des naturw. Vereins f. Steiermark in Verh. geol. Reichsanst. 1871, 176. — (3) Pogg. Ann. 144, 596. — (4) Jahrb. Min. 1871, 486. — (5) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 33, 324; Jahrb. Min. 1871, 760. — (6) Mineral. Mittheil. 1871, 106; Jahrb. Min. 1872, 320.



**Rothkupfer-  
erz.** untergeordnet  $\infty O$ ,  $2 O 2$  und das neue  $\frac{3}{2} O \frac{3}{2}$ . Auch Durchkreuzungszwillinge kommen vor.

C. Grewing (1) beschreibt eine Neubildung von Rothkupfererz auf Bronzeschmuck, aufgefunden in einem alten Grabe Lithauens.

**Gahnit.** G. J. Brush (2) beschreibt von Mine Hill, Franklin Furnace, New-Jersey, hexaëdrische *Gahnit*krystalle mit den untergeordneten Formen  $\infty O$ ,  $O$ ,  $2 O 2$ ,  $3 O$ ,  $4 O 4$ ,  $8 O 8$ . Härte = 7·5, spec. Gew. = 4·89 bis 4·91. Zwei von J. S. Adam angestellte Analysen ergaben :

|    | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | ZnO   | MnO  | MgO  | $SiO_2$ | Summe  |
|----|-----------|-----------|-------|------|------|---------|--------|
| 1. | 49·86     | 8·88      | 39·39 | 1·20 | 0·12 | 0·71    | 100·11 |
| 2. | 49·70     | 8·88      | 39·84 | 1·07 | 0·14 | 0·42    | 99·50. |

Begleitet war das Mineral von Glimmer, Apatit, Kalkspath und einem braunen Zinkchrysolith. In die Krystalle eingebettet waren Flimmerchen von Arseneisen.

**Magneteisen.** J. Strüver (3) fand am Magneteisen von Traversella  $3 O \frac{3}{2}$ , sowohl in Combination mit  $\infty O$ , als auch als selbstständige Form, A. Kengott (4) an dem von der Rymfischweng am Findelengletscher bei Zermatt die Combination  $2 O 2 . \infty O$ . — A. Stelzner (5) beschreibt das Vorkommen von Magneteisen und *Titaneisen* in dem Seufzergründel bei Hinterhermsdorf in der sächsischen Schweiz. Die Ablagerung, die offenbar Auswaschungsproducte benachbarter Basalte auf secundärer Lagerstätte darstellt, enthält gelegentlich Hyacinth, Korund, schwarzen Spinell, Olivin, Hornblende und Augit. — H. J. Burkart (6) veröffentlicht eine Zusammenstellung der verschiedenen Vorkommnisse *titanhaltigen Magneteisensandes*.

(1) Im *Auss. Jahrb. Min.* 1871, 76. — (2) *Sill. Am. J.* [3] 1, 28; *Jahrb. Min.* 1871, 405. — (3) *Aus : Note mineralogische in Jahrb. Min.* 1871, 758. — (4) *Züricher Vierteljahrsschr.* 15, 379; *Jahrb. Min.* 1871, 405. — (5) *Berg- u. hüttenm. Zeitung* 39, 149; *Jahrb. Min.* 1870, 630. — (6) *Aus „Berggeist“ in Jahrb. Min.* 1871, 421.

In mehreren Chromeisen wies L. Raab (1) Mangan <sup>Okromelsen.</sup> nach.

Als Nachtrag zu einer früheren Mittheilung (2) be- <sup>Chrysoberyll.</sup> schreibt C. Klein (3) einen russischen Chrysoberyllkrystall ohne Zwillingsbildung und an Formen  $\bar{P}2$  und  $\infty\bar{P}^{3/2}$  als für den russischen,  $\infty\bar{P}6$  als für Chrysoberyll überhaupt neu.

Des Cloizeaux (4) bestimmte das Krystallsystem des <sup>Nadorit.</sup> Nadorits (5) als rhombisch, den Säulenwinkel zu  $132^{\circ}51'$ . Hauptspaltbarkeit nach  $\infty\bar{P}\infty$ , daneben eine zweite unvollkommenere.

F. v. Kobell (6) spricht sich gegen die Auffassung aus, <sup>Marcelin.</sup> als sei der Marcelin eine isomorphe Verbindung zwischen  $MnO$ ,  $MnO_2$  und  $RO$ ,  $SiO_2$ , weil gewichtigere Gründe für die Annahme der Kieselsäure =  $SiO_2$  sprächen. Da ferner der Marcelin in kleinen Drusenräumen Krystallnadeln von rhombischem Typus, die auf Mangan reagiren, enthält, so glaubt v. Kobell an das Vorhandensein eines *Gemenges* von  $Mn_2O_3$  mit einem Silicate.

J. E. Mills (7) untersuchte die Manganerze Virginia's. Dieselben sind dem Potsdamsandsteine eingelagert und enthalten, nachdem man sie oberflächlich von innig beigemengtem Quarze und glimmerigem Ocker getrennt hatte, nach einer von J. Pattinson ausgeführten Analyse:

| $Mn_2O_3$ | MnO  | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ | CaO  | MgO  | $SO_2$ | $PO_2$ | $SiO_2$ | HO   | Summe  |
|-----------|------|-----------|-----------|------|------|--------|--------|---------|------|--------|
| 65.20     | 4.75 | 6.20      | 3.93      | 1.43 | 0.41 | 0.30   | 0.42   | 14.20   | 3.02 | 99.86. |

In dem glimmerreichen Ocker fand J. Walz:

| HO   | $Fe_2O_3$ | $Mn_2O_3$ | $Co_2O_3$ | $PO_2$ | X *)  | Summe  |
|------|-----------|-----------|-----------|--------|-------|--------|
| 5.75 | 31.20     | 1.28      | 0.23      | 0.13   | 61.18 | 99.77. |

\*) Glimmer, der an näheren Bestandtheilen 84.48  $SiO_2$ , 20.65  $Al_2O_3$ , 2.99 MgO und 3.06 KO ergab.

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 1129. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1204. — (3) Jahrb. Min. 1871, 479. — (4) Compt. rend. 73, 81; Instit. 1871, 41; Ann. min. [6] 30, 32. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1280. — (6) Münchn. Sitzungsber. 1871, 467; Jahrb. Min. 1871, 884. — (7) Am. Chemist [2] 3, 49.

Wasserhaltige  
Oxyde.  
Brauneisen-  
stein.

Braconnier (1) stellt in einer Arbeit über die Eisenerze des Departements de la Meurthe sehr zahlreiche Analysen derselben, meist oolithischer Brauneisensteine, zusammen.

Bauxit.

H. Coquand (2) berichtet über die Bauxite im Departement Bouches-du-Rhône unter Reproduktion älterer Analysen (3). Er unterscheidet *Eisen-* und *Thonerdebauxit*.

Zirlit.

Zirlit nennt A. Pichler (4) ein Thonerdehydrat von Zirl, Tirol.

Lithiophorit,  
Asbolan.

A. Frenzel (5) publicirt zwei von Cl. Winkler ausgeführte Analysen des Lithiophorits (6) aus dem Schneeberger Revier. Außerdem hat sich das Mineral bei Geyer und Breitenbrunn, überall von Quarz begleitet, gefunden. — Ebenso wies F. v. Kobell (7) Lithiongehalt in den Asbolanen von Sayn und von der Eisenzeche bei Siegen nach.

|    | KO   | LiO  | BaO  | CoO  | NiO  | CuO  | MnO   | O     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | HO    | X*)  | Summe   |
|----|------|------|------|------|------|------|-------|-------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|---------|
| 1. | 0.73 | 1.23 | 2.78 | 2.42 |      | 1.74 | 55.12 | 10.28 | 1.48                           | 10.54                          | 12.64 | —    | 98.96   |
| 2. | 1.50 | 1.42 | 1.26 | 0.64 | 0.30 | 0.96 | 49.87 | 7.77  | 2.43                           | 15.53                          | 15.42 | 3.08 | 100.18. |

\*) Sand, außerdem Spuren von Kalk, in 1. von Wismuthoxyd.

Wasser-  
freie  
Silicate  
RO, SiO<sub>2</sub>.  
Augit, Horn-  
blende.

G. Tschermak (8) behandelt im Anschluß an Seine früheren Mittheilungen (9) die physikalischen und chemischen Verhältnisse der Mineralien der Augit- und Hornblendegruppe und bespricht die gesetzmässigen Verwachsungen der einzelnen Glieder dieser Familie.

Wollastonit.

G. vom Rath (10) beschreibt einen Auswürfling vom Monte Somma. Derselbe besteht im Innern aus dichtem

(1) Ann. min. [6] 19, 430 im Ausz. nach einer Broschüre. — (2) Bull. de la Soc. géol. de France [2] 28, 98; Jahrb. Min. 1871, 940. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1861, 980 u. 1087. — (4) Jahrb. Min. 1871, 57. — (5) J. pr. Chem. [2] 4, 353; Jahrb. Min. 1872, 219. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1288. — (7) Münchn. Acad. Ber. 1871, 73; J. pr. Chem. [2] 3, 176. — (8) Mineral. Mittheil. 1871, 17; Jahrb. Min. 1871, 90. — (9) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1206 u. 1258. — (10) Münchn. Acad. Ber. 1871, 228; Pogg. Ann. 144, 390; Jahrb. Min. 1872, 217.

Kalk, umgeben von einer Schale Wollastonit, dessen krystallinisch-blätterige Strahlen radial angeordnet sind. Zwischen Kern und Schale liegt eine nach Innen nicht scharf begrenzte Zone Kalk, reich an Wollastonitfasern (58·49 Proc. Wollastonit), während das Centrum bloß 25·33 Proc. Silicat enthält. Offenbar liegt hier eine von Aussen nach Innen vorschreitende Metamorphose des Carbonats in Silicat vor. Eine Analyse des Wollastonits ergab :

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | X*)  | Summe | Spec. Gew. |
|------------------|--------------------------------|-------|------|------|-------|------------|
| 51·31            | 1·87                           | 45·66 | 0·73 | 0·75 | 99·82 | 2·853.     |

\*) Glühverlust.

K. Vrba und V. v. Zepharovich (1) schildern Augit-  
zwillinge aus böhmischen Basalten, darunter solche nach  
dem bisher unbekannten Gesetze : Zwillingsene—P<sub>∞</sub>. —  
G. vom Rath (2) analysirte einen Augit (Salit) aus dem  
körnigen Kalk von Valpellina in den penninischen Alpen :

Augit.

| SiO <sub>2</sub> | CaO   | MgO   | FeO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Summe  | Spec. Gew. |
|------------------|-------|-------|------|--------------------------------|--------|------------|
| 54·02            | 24·88 | 18·52 | 8·07 | 0·20                           | 100·69 | 3·329.     |

Derselbe (3) fand im Diallag von le Prese, Veltlin :

Diallag.

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO   | CaO   | MgO   | Summe | Spec. Gew. |
|------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|------------|
| 51·46            | 1·81                           | 15·94 | 21·14 | 10·13 | 99·98 | 3·271.     |

Der v. Lang'schen Auffassung des *Amblystegits* (4) <sup>Hypersthen.</sup>  
schliessen sich C. Rammelsberg und G. vom Rath  
selbst (5) an. — Nachdem B. Kosmann (6) in dem von  
Ihm untersuchten Hypersthen (7) Titansäure nachgewiesen  
hat, glaubt Er die Mikrolithen, auf deren Existenz Er  
bereits früher das Schillern zurückgeführt hatte, als *Brookit*  
ansprechen zu können, womit auch die unter bedeutenderer  
Vergrößerung beobachteten Krystallformen übereinstimmen.

(1) Jahrb. Min. 1871, 59. — (2) Pogg. Ann. 144, 387. — (3) Pogg. Ann. 144, 250. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1207. — (5) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 5, 443; Jahrb. Min. 1871, 642. — (6) Jahrb. Min. 1871, 501; Zeitschr. geol. Ges. 23, 470; vgl. dazu die Notiz A. Schrauf's in Jahrb. Min. 1871, 742. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1207.

**Phästin.** Als neuen Fundort für Phästin giebt das Serpentinlager von Kraubat in C

**Nephrit.** A. Kennigott (2) interpretirt Fellenberg's publicirte Analyse eines aus Neuseeland im Einklang mit der Untersuchung und findet, daß das fragliche aus einer einzigen Mineralspecies, verwandt, bestehe, mit geringen Beimengungen. Aus einer Zusammenstellung von 25 Analysen giebt Kennigott das allgemeine Resultat, daß es eine mikrokrySTALLINISCHE, unvollkommene Form des Grammatits darstellen, während die Analysen in den Analysen auf verschiedene Gattungen zurückführen lassen. Die fragliche Analyse hatte ergeben (spec. Gew. = 3.023

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | MnO  | NiO  |   |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|---|
| 57.75            | 0.90                           | 0.38                           | 4.79 | 0.46 | 0.22 | 1 |

**Monticellit.** G. vom Rath (3) unterwarf die Monticellitkrystalle einer neuen Messung, von Brooke gegebenen Werthen unbedeutend von denen Scacchi's, welche vermuthlich auf Olivin beziehen. Er entscheidet sich vielleicht von Chrysolith zu Monticellit, als sich nicht mehr entscheiden läßt, ob wirklichem Monticellit oder mit Scacchi's gestellt wurden.

**Angestrichener Phosphat.** H. J. Burkart (4) corrigirt die in der enthaltenen Notiz von einem Vorkommen am Cerro del Mercado bei Durango, Mexiko, sich um Apatit handelt.

**Gedolinit.** G. vom Rath (5) benutzte ein

(1) Mineralog. Mittheil. 1871, 57. — (2) *Min.*, 372; *Jahrb. Min.* 1871, 298. — (3) *Pogg.* 484. — (4) *Jahrb. Min.* 1871, 856. — (5) *Pogg. Min.* 1872, 320.

dauthale, Harz, nachgewiesenes Gadolinit-Vorkommen zu kristallographischen Messungen. Dieselben ergaben ein *rhombisches* Achsensystem  $a : b : c = 0.7554 : 1 : 0.4837$ .  $\infty P = 105^\circ 52'$ , wobei die Stellung so gewählt ist, daß  $\infty P$  bei Dana und Descloizeaux zu  $\bar{P}\infty$  wird. Spaltbarkeit ward nicht beobachtet. Härte = 7, Bruch muschelig. Beim Erhitzen tritt das sonst charakteristische Aufglühen *nicht* ein. Das Mineral findet sich mit Orthit, Orthoklas, Oligoklas, Quarz und Kalkspath auf Granitgängen, die Hypersthenit durchsetzen.

L. J. Igelström (1) fand in derbem rosafarbenem Andalusit, von Aspasiolith durchwachsen, aus dem Quarzbruch im Kirchspiel Ramsberg, Schweden :

Wasser-  
freie Sil-  
icate  
 $R_2O_3, SiO_2$   
Andalusit.

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO  | MgO  | HO   | Summe   |
|---------|-----------|-----------|------|------|------|---------|
| 88.70   | 58.91     | 4.02      | 2.00 | 1.24 | 1.11 | 100.98. |

A. Frenzel (2) analysirte die als Hypochlorit von Bräunsdorf und Schneeberg beschriebenen Mineralien. Auf den ersten Fundort beziehen sich die Analysen 1 bis 3 und zwar 1 und 2 auf hornsteinartige Varietäten, 3 auf erdige. Die Schneeberger Vorkommen zeigten in der hornsteinähnlichen Varietät die Zusammensetzung 4, in der erdigen die unter 5. Die Resultate lassen sich folgendermaßen zusammenfassen. Hornsteinartiger und erdiger Hypochlorit von Bräunsdorf sind Gemenge, eben so der hornsteinartige von Schneeberg, und zwar ersterer von einem *Antimonoxydsilicate*, letzterer von einem *Wismuthoxydsilicate* mit Kieselsäure. Dagegen läßt sich der *erdige* Hypochlorit von Schneeberg als nach der Formel  $Bi_2O_3, SiO_2 + 2Fe_2O_3, 3SiO_2$  zusammengesetzt auffassen. Für diesen führt Frenzel den Namen *Bismutoferrit* ein, während Er die übrigen als *Antimon-* (Bräunsdorf) und als *Wismuth-Hypochlorite* (Schneeberg) unterscheidet. Dem Bericht für 1872

Hypochlorit,  
Bismutoferrit.

(1) Jahrb. Min. 1871, 360. — (2) J. pr. Chem. [2] 4, 355; Jahrb. Min. 1872, 220.

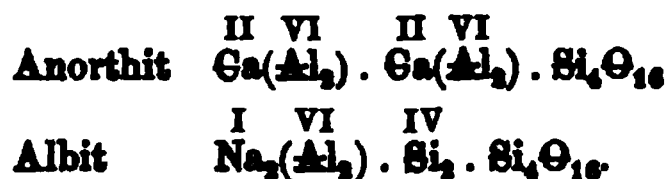
vorgreifend sei gleich hier eine spätere Analyse des *Bismutoferrits* von demselben Analytiker (1) unter 6. beige-fügt, während 7. die Werthe der für die Species aufgestellten Formel sind :

|                               | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | PO <sub>5</sub> | Summe              | Spec. Gew. |
|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|--------------------|------------|
| 1. Bräunsdorf, hornsteinartig | 86.0             | 7.8                            | 5.0                            | —                              | Spur            | 98.8               | 2.81       |
| 2. " "                        | 86.40            | 8.04                           | 5.56                           | —                              | Spur            | 100                |            |
| 3. " erdig                    | 78.0             | 11.4                           | 7.8                            | —                              | —               | 97.7 <sup>*)</sup> | —          |
| 4. Schneeberg, hornsteinartig | 88.45            | 6.00                           | —                              | 4.76                           | —               | 99.21              | —          |
| 5. " erdig                    | 23.08            | 33.33                          | —                              | 43.26                          | —               | 99.67              | 4.47       |
| 6. " "                        | 24.05            | 33.12                          | —                              | 42.83                          | —               | 100                | —          |
| 7. Formel                     | 23.44            | 31.25                          | —                              | 45.81                          | —               | 100                | —          |

<sup>\*)</sup> Incl. 1.0 Proc. HO.

Wasser-  
freie Sil-  
icate mit  
RO und R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Feldspathe.

In dem allgemeinen Theil Seiner „Feldspathstudien“ bekennt sich A. Streng (2) vollkommen zu den Ansichten Tschermak's (3) hinsichtlich der Zusammensetzung der Feldspathe, mit der einzigen Ausnahme, daß Er die Formeln der Tschermak'schen Endglieder durch Verdop-pelung und zweckentsprechende Gruppierung zu chemisch gleichwerthigen umgestaltet :



Eine derartige Gleichwerthigkeit hält Er für den Begriff der Isomorphie unumgänglich nothwendig, eine Auffassung, die namentlich Rammelsberg'schen Aussprüchen gegen-über des Näheren erläutert wird. — Ferner wird den v. Rath'schen Ansichten (d. h. den früheren : vergleiche unten) entgegengetreten, als seien die krystallographischen Verschiedenheiten zwischen Albit, Oligoklas und Anorthit zu groß, um Isomorphie zwischen den Kalknatronfeld-spathen anzunehmen, Bedenken, die v. Rath bei Gelegen-heit der Beschreibung des Oligoklas vom Vesuv (4) ge-

(1) Jahrb. Min. 1872, 515. — (2) Jahrb. Min. 1871, 598. —  
(3) Jahresber. f. 1865, 883; f. 1869, 1209. — (4) Vgl. Jahresber. f.

äufsert hatte. Nach kritischer Sichtung der krystallographischen Elemente der triklinen Feldspathe (wobei die von den verschiedenen Krystallographen angenommenen Stellungen der Feldspathkrystalle durch Wort und Bild erläutert und die Zwillingsgesetze trikliner Feldspathe besprochen werden) wird der Nachweis geliefert, daß sich der Oligoklas auch krystallographisch als eine Mittelspecies zwischen Anorthit und Albit auffassen lasse (1). Hierbei wird darauf aufmerksam gemacht, daß die Vergleichung der Winkel sich streng genommen nicht auf *gleiche* Temperaturen, sondern auf solche beziehen sollte, die *gleich weit vom Schmelzpunkte* der betreffenden Substanz entfernt liegen, ein Umstand, welcher zur Vermehrung der Differenz zwischen den Winkeln theoretisch isomorpher Körper wesentlich beitragen kann.

G. vom Rath (2) analysirt eine Reihe von *Kalknatronfeldspathen*. Das Resultat der Untersuchung bestimmt ihn, sich der Tschermak'schen *Theorie* über die chemische Constitution der Feldspathe (3) *anzuschließen* :

1. *Andesin* aus einem Sommaauswürfling. Die Krystalle sind identisch mit den Oligoklaskrystallen vom Vesuv (4).
2. *Oligoklas*. Einschlufs in der Lava von Niedermendig. Dünne Klüfte zwischen dem Oligoklas und der Lava sind mit Augitnadeln und Tridymittafeln bekleidet.
3. *Oligoklas* aus einem Turmalingestein des Veltlin.
4. *Andesin* aus einem Hornblende führenden Melaphyr vom Monte Mulatto bei Predazzo.
5. *Andesin* aus einem Dioritporphyr von Frejus.
6. *Labrador* aus einem Diorit des Veltlin.
7. *Labrador* aus Porphyrit des Tannbergsthal's bei Schöneck, Sachsen.

1869, 1212 und Berichtigungen hierzu in Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 5, 431. — (1) Vgl. hierzu das Referat über eine Arbeit G. Tschermak's in diesem Jahresber. S. 2 und Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 5, 174. — (2) Pogg. Ann. 144, 219; Jahrb. Min. 1872, 644 (einige Druckfehler). — (3) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1209. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1212.



Feldspathe.

8. *Labrador* (sog. *Hafneffordit*) aus Dolerit. Hafneffjord, Island.9. *Oligoklas*, früher als Labrador bestimmt, aus Basalt. Hartenberg im Siebengebirge.

|    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | KO   | NaO  | MgO  | Summe                 | Al : An <sup>*)</sup> | Sp. Gew. |
|----|------------------|--------------------------------|-------|------|------|------|-----------------------|-----------------------|----------|
| 1. | 58.53            | 26.55                          | 6.43  | 0.89 | 7.74 | —    | 100.14                | 4 : 5                 | 2.647    |
| 2. | 63.06            | 23.27                          | 4.16  | 0.62 | 8.93 | —    | 100.04                | 2 : 1                 | 2.611    |
| 3. | 64.58            | 23.08                          | 3.49  | 0.62 | 8.98 | —    | 100.75                | 5 : 2                 | 2.632    |
| 4. | 60.35            | 25.45                          | 5.14  | 1.21 | 7.63 | 0.03 | 99.81                 | 1 : 1                 | 2.663    |
| 5. | 58.03            | 26.64                          | 8.07  | 0.97 | 6.16 | —    | 99.87                 | 4 : 5                 | 2.636    |
| 6. | 55.15            | 29.15                          | 9.90  | 0.80 | 5.23 | —    | 100.23                | 1 : 2                 | 2.690    |
| 7. | 53.61            | 29.68                          | 10.96 | 1.15 | 4.36 | —    | 99.76                 | 2 : 5                 | 2.711    |
| 8. | 54.23            | 29.64                          | 12.01 | Spur | 4.41 | 0.11 | 100.40                | 2 : 5                 | 2.729    |
| 9. | 63.58            | 21.81                          | 2.32  | 3.65 | 6.84 | 0.95 | 99.81 <sup>**) </sup> | 3 : 1                 | 2.632    |

\*) Albit-Anorthit-Moleküle. \*\*) Incl. 0.66 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ueber andere *Kalknatronfeldspathe* siehe das Nähere unter Geologie.

Orthoklas.

Derselbe (1) analysirte Orthoklase, die sich theilweise durch einen hohen Gehalt an Natron auszeichnen :

1. Bolton in Massachusetts, mit Augit und Titanit.
2. Pargas, mit Augit.
3. Laurvig, aus dem Zirkonsyenit, zeigt eine perthitartige Verwachsung mit Oligoklas.
4. Monzoniberg im Fassathal, aus Syenit, enthält Körner von Plagioklas.

|    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | CaO  | KO    | NaO  | Summe  | Spec. Gew. |
|----|------------------|--------------------------------|------|------|-------|------|--------|------------|
| 1. | 65.23            | 19.26                          | —    | 0.42 | 11.80 | 2.98 | 99.69  | 2.586      |
| 2. | 64.96            | 19.40                          | 0.25 | 0.49 | 12.80 | 2.32 | 100.22 | 2.576      |
| 3. | 62.81            | 23.21                          | 0.07 | 2.60 | 4.23  | 7.54 | 100.46 | 2.619      |
| 4. | 63.36            | 21.18                          | —    | 1.66 | 8.89  | 4.91 | 100.00 | 2.565.     |

Orthoklas,  
Albit.

A. Streng (2) untersuchte die Feldspathe der Schriftgranitgänge von Harzburg chemisch und mikroskopisch. Albit (A.) kommt theils als grobkörniges Aggregat, in kleinen Hohlräumen krystallisirt, theils in Drusenräumen des Schriftgranits auf Orthoklas aufsitzend vor. Die mitunter sehr schönen Krystalle (meist Zwillinge) zeigen nach

(1) Pogg. Ann. 144, 375; Jahrb. Min. 1872, 427. — (2) Jahrb. Min. 1871, 715.

zahlreichen Messungen die vollkommenste Uebereinstimmung mit Albit. Orthoklas (B.) krystallisirt meist nur in  $\infty P$ ,  $OP$ ,  $\infty P_{\infty}$  .  $\infty P_{\infty}$ , selten  $P_{\infty}$ . Die mikroskopische Untersuchung ergab Verwachsungen mit Albit, die sich mitunter auch makroskopisch nachweisen lassen, wie umgekehrt dem Albit Orthoklas eingewachsen ist. Unter mehreren sonstigen Beimengungen des Orthoklas ist wahrscheinlich Eisenglanz enthalten :

|    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | KO   | NaO   | Summe  | Sp. Gew. bei 12° |
|----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|-------|--------|------------------|
| A. | 67.75            | 18.42                          | 2.08                           | 0.92 | 0.14 | 0.38 | 11.81 | 101.50 | 2.609            |
| B. | 65.21            | 20.40                          | 1.04                           | 0.55 | 0.06 | 9.37 | 4.77  | 101.40 | 2.549            |

A. führt auf die Formel  $Al_{20}An_1$ , B. auf  $Or_{23}Al_{18}An_1$ , wenn der Eisengehalt als beigemengter Eisenglanz gedeutet wird. Den nicht orthoklastischen Bestandtheil betrachtet Streng im Anschluß an Tschermak's Ansichten (1) als eingewachsenen Albit.

Ferner interpretirt Streng die C. W. C. Fuchs'sche Analyse des Feldspathes aus dem augithaltigen Granit des Radauthales (2) dahin, daß hier ebenfalls eine Verwachsung des Albits mit dem von Ihm analysirten Orthoklas vorliege, nur mit vorwaltendem Albit ( $Al_{10}Or_9$ ), der deshalb auch die Form bestimmte.

Endlich ergab Ihm die mikroskopische Untersuchung des von G. vom Rath analysirten Orthoklases von S. Piero (3) Albitbeimengungen, auf welche Er den Natrongehalt zurückführt.

G. vom Rath (4) publicirt Messungen an Albitkrystallen.

N. Teclu (5) analysirte einen Oligoklas von Wilmington, Delaware, nach *beiden* Hemiprismen spaltbar :

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | NaO  | KO   | Summe   |
|------------------|--------------------------------|------|------|------|---------|
| 64.75            | 23.56                          | 2.84 | 9.04 | 1.11 | 101.30. |

(1) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1211. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 780. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1292. — (4) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 5, 425. — (5) Min. Mitth. 1871, 55; Jahrb. Min. 1872, 222.

Labrador.

A. Stelzner (1) beschreibt eigenthümliche Zwillingstreifung am Labrador, die nur durch die Annahme zweier verschiedener sich unter einander kreuzender Lamellensysteme sich deuten lassen, wofür auch die mikroskopische Structur spricht.

Bytownit.

Eine mikroskopische Untersuchung des Bytownit zeigte F. Zirkel (2), daß dieser Mineralkörper kein homogener, sondern vielmehr ein inniges Gemenge aus einem triklinen Feldspath, Hornblende in Büscheln, Quarz in Körnern, Magneteisen und mitunter Magnesiaglimmer in braunen Blättchen sei. Der Feldspath, der die Zwillingestructur glänzend erkennen läßt, dürfte Anorthit nach dem hohen Kalk- und niedrigen Kieselsäuregehalt sein. Es ist demnach der Bytownit unter den Mineralien zu streichen und den Gesteinen einzureihen, wie auch die Uebereinstimmung seiner Analysen mit denen des Kugeldiorits, gewisser Anorthit-Hornblende- und Anorthit-Augit-Gesteinen beweist. Die Structur ist eine mikrogranitische, da sich keine Spur einer nicht individualisirten Grundmasse erkennen läßt.

Pechstein.

H. Behrens (3) untersuchte den Pechstein von Corbitz bei Meissen mikroskopisch.

Tachylit.

Ueber Tachylit vergleiche Geologie.

Ersbyit  
(Scapolith).

G. vom Rath (4) publicirt folgende Analyse des Ersbyits von Pargas :

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | KO   | NaO  | Summe | Spec. Gew. |
|------------------|--------------------------------|-------|------|------|------|-------|------------|
| 44.26            | 30.37                          | 20.17 | 0.15 | 1.15 | 2.75 | 98.85 | 1.723.     |

Die Werthe entsprechen der Formel  $3\frac{1}{8}\text{CaO}$ ,  $\frac{1}{8}\text{NaO}$ ,  $2\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $5\text{SiO}_2$ , welche den Ersbyit im Zusammenhalte mit der Spaltbarkeit von den Feldspathen trennt und den Scapolithen anreihet.

(1) Berg- u. hütt. Zeitung 33, 150. — (2) Min. Mitth. 1871, 61; Jahrb. Min. 1872, 427. — (3) Jahrb. geol. Reichsanst. 31, 267. — (4) Pogg. Ann. 144, 384; Jahrb. Min. 1872, 533.

F. v. Kobell (1) nennt ein in Blöcken auf dem Monzoniberge im Fassathale vorkommendes Mineral, dessen Homogenität durch mikroskopische Untersuchung constatirt wird, Monzonit und giebt ihm (für Kieselsäure = SiO<sub>2</sub>) die Formel  $2(3RO \cdot 2SiO_2) + 2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ . Härte = 6, spec. Gew. = 3.0. Das Mineral ist dicht, lichtgraugrün, von splitterigem oder unvollkommen muscheligem Bruche. Die Analyse ergab :

Monzonit.

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | CaO  | MgO  | NaO  | KO   | HO   | Summe   |
|------------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|---------|
| 52.60            | 17.10                          | 9.00 | 9.65 | 2.10 | 6.60 | 1.90 | 1.50 | 100.45. |

Im Cordierit aus dem Quarzbruche im Kirchspiele Ramsberg, Schweden, fand L. J. Igelström (2) :

Cordierit.

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | CaO  | MgO  | HO   | Summe  |
|------------------|--------------------------------|------|------|------|------|--------|
| 48.66            | 30.35                          | 8.42 | 0.55 | 9.32 | 2.35 | 99.65. |

Ein gewöhnlich für Sodalith gehaltenes Mineral von Soudland, Norwegen, ist nach P. Herter (3) Granat. — A. Damour (4) fand in einem hellrothen Granat (∞O), in körnigem Kalke eingewachsen, von Rancho de San Juan, Mexico :

Granat.

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | MnO  | X <sup>1)</sup> | Summe  | Spec. Gew. |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|------|-----------------|--------|------------|
| 39.46            | 21.69                          | 1.86                           | 35.75 | 0.67 | 0.96 | 0.40            | 100.29 | 3.57       |

<sup>1)</sup> Glühverlust.

Derselbe (5) analysirte Idokras, gewöhnlich für Kolophonit erklärt, in Körnern aus krystallinischem Kalke von Arendal :

Idokras.

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | FeO  | MnO  | MgO  | HO   | Summe | Spec. Gew. |
|------------------|--------------------------------|-------|------|------|------|------|-------|------------|
| 36.32            | 16.70                          | 34.86 | 6.20 | 1.40 | 0.73 | 2.58 | 98.79 | 3.44.      |

A. Kenngott (6) unterwarf die vorhandenen Epidotanalysen der Umrechnung und glaubt sie insgesamt auf

Epidot.

(1) Münch. Acad. Ber. 1871, 162; J. pr. Chem. [2] 3, 465; Jahrb. Min. 1871, 640. — (2) Jahrb. Min. 1871, 360. — (3) Zeitschr. geol. Ges. 33, 269. — (4) Ann. chim. phys. [4] 33, 159; Compt. rend. 73, 1041; Instit. 1871, 144; Jahrb. Min. 1872, 222. — (5) Ann. chim. phys. [4] 33, 157; Compt. rend. 73, 1040; Instit. 1871, 144; Jahrb. Min. 1872, 222. — (6) Jahrb. Min. 1871, 449.

**Epidot.** die Formel  $\text{CaO}, \text{HO} + 3(\text{SiO}_2 + \text{FeO})$  mit theilweiser Vertretung von  $\text{FeO}$  auch  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  beziehen zu können. In dieser Auffassung würde der Epidot Silicate zu versetzen sein; was die adoptirten Ansicht die Rückführung der Kenngott'schen Arbeit auszuführen zu thun. — A. Brezina (1) hat Epidot vorkommen aus dem Sulzbaflächenreichen Krystalle (oft in Klüften eines Epidotschiefers und Asbest vergesellschaftet). Trichroismus ausgezeichnet in der Größe (bis 13 cm).

**Thall.** P. Herter (2) schildert das Vorkommen in Norwegen, und fand das Mineral in der Gegend von

**Babingtonit.** G. vom Rath (3) giebt eine Beschreibung des Babingtonits (4) und vergleicht die strahlig gruppirten Krystalle mit den bekannten Vorkommnissen (1). Die übereinstimmende Wirkung der Formen ein wesentliches Merkmal. Die Aehnlichkeit, welche die Analyse zeigt, lässt vermuthen, dass es sich um ein gehaltene Vorkommen handelt. Seine Begleiter an der neuen Fundstelle sind: Spath, Beudantit, selten Liévrith, quarziger Eisenstein. Eine Analyse

| $\text{SiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{FeO}$ | $\text{MnO}$ |
|----------------|-------------------------|--------------|--------------|
| 50.44          | 17.01                   | 7.49         | 3.22         |

<sup>1)</sup> Glühverlust.

(1) Min. Mitth. 1871, 49; Jahrb. geol. Gen. 22, 268. — (2) Pogg. A. Min. 1871, 518. — (3) Vgl. Jahresber. Dissertation, Jena, in Jahrb. Min. 11

G. vom Rath (1) beschreibt die Lagerstätte des Liëvrit.  
nassauischen Liëvrits.

N. v. Kokscharow (2) fand an einem flächenreichen Beryll.  
Beryllkrystall aus dem Ural mehrere neue Formen. —  
E. Bechi (3) analysirte einen Beryll auffallend arm an  
Be von Elba :

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | BeO  | CsO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Summe  | Spec. Gew.   |
|------------------|--------------------------------|------|------|--------------------------------|--------|--------------|
| 70.00            | 26.83                          | 3.31 | 0.88 | 0.40                           | 100.92 | 2.699-2.710. |

A. Baltzer (4) führt den Glimmer aus dem Tonalit Glimmer.  
(vergl. Geologie) des Monte Adamello auf die Formel  
 $2(2RO, SiO_2) + 2R_2O_3, 3SiO_2$  zurück. Derselbe bildet  
schwärzlich-grüne hexagonale oder rhombische Tafeln und  
enthält :

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO   | MgO  | CaO  | KO   | NaO  | Summe | Sp. Gew. |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|------|------|------|-------|----------|
| 36.48            | 14.40                          | 16.71                          | 17.40 | 6.87 | 1.66 | 5.54 | 0.03 | 99.04 | 3.07.    |

Spur von MnO, BaO und SrO.

C. Schmidt (5) fand, daß eine sogenannte efsbare  
Erde, vom Dorfe Ponoï auf der Halbinsel Kola am weissen  
Meere stammend, ein fein zermalmter Kaliglimmer ist.  
Dieselbe wird als ein selbstverständlich vollkommen nutz-  
loser Zusatz zum Brodmehl verwandt. Die Analyse ergab :

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO   | NaO   | KO    | HO bei 100° | X <sup>1)</sup> | Summe |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------------|-----------------|-------|
| 45.506           | 40.797                         | 0.310                          | 0.618 | 1.829 | 9.845 | 0.260       | 0.835           | 100.  |

<sup>1)</sup> Glühverlust. Außerdem Spuren von CaO und F.

F. Sandberger (6) beschreibt Lithionglimmer von  
Eulenlohe, Fichtelgebirge. Das Mineral kommt in lang-  
gestreckten Tafeln mit lithionhaltigem Turmalin in einem  
Gemenge von Oligoklas und Quarz vor, welches nach  
W. Gümbel einen Gang in körnigem Kalke bildet.

(1) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 5, 514. — (2) Aus Verh. d. russ.-  
mineralog. Ges. zu St. Petersburg in Jahrb. Min. 1871, 76. — (3) Aus  
R. Comitato geologico d'Italia, Boll., in Jahrb. Min. 1872, 95; Deutsch.  
ch. Ges. Ber. 1871, 415. — (4) Züricher Vierteljahrsschr. 16, 175;  
Jahrb. Min. 1872, 653; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 983. — (5) N.  
Petersb. Acad. Bull. 16, 203. — (6) Münch. Acad. Ber. 1871, 193;  
Jahrb. Min. 1871, 642.

Häufig zeigen die Glimmerblätter eine innere braune und eine äußere silberweiße Zone, doch so, daß durch beide die Ebene der Spaltung ungestört hindurchsetzt. Die gesamte Mineralassociation erinnert an erzgebirgische Vorkommen, wie denn auch früher Zinnerz im Fichtelgebirge abgebaut ward.

G. Tschermak (1) fand v. Kobell's *Aspidolith* (2) in einem Gneisse von Znaim, Mähren.

Wasserhaltige Silicate mit RO.  
Diophas.

Als neuen Fundort für Diophas giebt N. St. Maskelyne (3) Copiapo, Chili, an.

Kieselzink.

H. Wieser (4) fand in einem Kieselzink, das in fächerförmigen Krystallgruppen zu Scharley, Oberschlesien, vorkommt:

| SiO <sub>2</sub> | PO <sub>5</sub> | ZnO   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | NaO  | HO   | Summe | Spec. Gew. |
|------------------|-----------------|-------|--------------------------------|------|------|-------|------------|
| 24.86            | 0.51            | 64.88 | 0.72                           | 0.73 | 8.46 | 99.61 | 3.86.      |

Apophyllit.

A. Schrauf (5) beschreibt am Apophyllit von der Seisser Alp und aus New-Jersey die neue Form 6 P 3 und an dem von Korosoak auf Disko, Grönland, eine Zwillingsbildung, bei welcher P die Zwillingsene bildet.

Serpentin.

Ein Serpentin vom Berge Timbertop, Victoria, Australien, besteht nach C. Newbery (6) aus:

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO   | HO     |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|--------|
| 39.90            | 8.20                           |                                | 36.80 | 15.40. |

Wasserhaltige Silicate mit B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
Thon.

Im Thon von Klingenberg am Main fand H. Vohl (7) neben Spuren von Alkalien:

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO   | MnO   | HO     | Summe |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|--------|-------|
| 49.367           | 30.103                         | 3.896                          | 0.379 | 0.006 | 0.013 | 16.236 | 100.  |

Der braunrothe Thon der Zinnerzlagerstätte von Montebbras (Creuse), in welchem der Montebbrasit (siehe unter

(1) Min. Mitth. 1871, 112. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1218. — (3) Chem. News 21, 99. — (4) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 112; Jahrb. Min. 1871, 639. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 63, 699; Jahrb. Min. 1871, 404. — (6) Aus Contributions to the Mineralogy of Victoria in Jahrb. Min. 1871, 74. — (7) Dingl. pol. J. 199, 496.

Phosphaten) eingebettet vorkommt, enthält nach L. Moissenet (1) :

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $PO_5$ | HO    | Summe  |
|---------|-----------|-----------|--------|-------|--------|
| 49.33   | 33.83     | 0.83      | 0.07   | 14.59 | 98.65. |

In einem Braunkohlenthone von Fohnsdorf, Steiermark, fand K. v. Hauer (2) neben Spuren von CaO und  $Fe_2O_3$  :

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | MgO | HO   | Summe |
|---------|-----------|-----|------|-------|
| 59.2    | 14.0      | 6.2 | 20.3 | 99.7. |

Er vergleicht das Vorkommen mit den aus Serpentin entstandenen Thonen in Cornwall, die aber einen höheren Gehalt an MgO (18 bis 33 Proc.) besitzen.

G. vom Rath (3) analysirte einen Allophan (A.), der, äußerlich dem Hyalit ähnlich, in Stalactitenform bei Dehrn unweit Limburg, Nassau, vorkommt. Die Werthe unter B. entsprechen der Formel  $Al_2O_3, SiO_2 + 5HO$  :

|    | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | CaO  | HO    | Summe  | Spec. Gew. |
|----|---------|-----------|------|-------|--------|------------|
| A. | 23.53   | 37.73     | 1.92 | 36.86 | 100.04 | 2.079      |
| B. | 23.73   | 40.67     | —    | 35.60 | 100    | —          |

Als neuen Fundort für Comptonit giebt A. v. Reufs (4) Waltsch in Böhmen an.

L. J. Igelström (5) analysirte mehrere schwedische Zeolithe :

1. Skolezit im Diabasporphyr von Lunddörrsfjäll, bildet weisse divergirende Nadeln.

2. Heulandit, blätterig, blaßroth; a) auf Kalkspathgängen im Diabasporphyr von Lunddörrsfjäll; b) in Chloritschiefer von Grufwåln.

3. Epistilbit (?), weisse, perlmutterglänzend auf Quarzgängen im Diabasporphyr von Lunddörrsfjäll.

|     | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | CaO   | HO    | Summe  |
|-----|---------|-----------|-------|-------|--------|
| 1.  | 46.56   | 25.75     | 15.00 | 13.30 | 100.61 |
| 2a. | 57.00   | 16.25     | 8.90  | 17.40 | 99.55  |
| 2b. | 57.53   | 16.95     | 8.54  | 17.00 | 100.02 |
| 3.  | 58.35   | 16.67     | 10.63 | 13.76 | 99.41. |

Wasser-  
haltige Si-  
licates mit  
RO und  $R_2O_3$ .  
Comptonit.

Skolezit,  
Heulandit,  
Epistilbit.

(1) Compt. rend. 33, 327; Ann. min. [6] 30, 17. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 205; Jahrb. Min. 1871, 176. — (3) Pogg. Ann. 144, 398; Jahrb. Min. 1872, 875. — (4) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 262; Jahrb. Min. 1872, 221. — (5) Jahrb. Min. 1871, 360.



Desmin,  
Mesolith.

E. E. Schmid (1) führt die Desminanalysen auf Mischungen des Mesolithen zurück. Die mit aus-  
gestellten Untersuchungen (A. und  
stimmend auf die Formel  $(\text{CaO},$   
 $3\text{SiO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (für Kieselsäure =  
Derselbe (2) für die Selbstständi-  
solith ein, fußend auf die mit Descl  
übereinstimmenden Winkelbestimm-  
Analysen C. bis E., in denen der g  
sich Werthen genügend nähert, c  
Monoxyde nach der Formel :

$$2\left(1 - \frac{1}{m}\right)\text{CaO} \left\{ \begin{array}{l} \text{SiO}_2 + 2\text{Al}_2\text{O}_3, 88 \\ \frac{2}{m}\text{Na} \end{array} \right.$$

berechnet werden.

A. Desmin von Stromöe. Härte = 5.5  
Wasser verlor das Mineral in trockener Luft  
nach 5 Stunden bei 100° 1.634 Proc. —  
Wasserverlust unter gleichen Verhältnissen  
resp. 1.822 Proc. — C. und D. Mesolithe aus  
mit freien mikroskopisch meßbaren Enden.  
strahlig, spec. Gew. = 2.18. — E. Mesolith  
mit A. verwachsen, feinstrahlig. Spec. Gew.

|    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1)</sup> | CaO    | MgO   |   |
|----|------------------|----------------------------------------------|--------|-------|---|
| A. | 56.879           | 16.698                                       | 7.694  | 0.028 | 1 |
| B. | 56.300           | 17.633                                       | 7.497  | 0.051 | 1 |
| C. | 46.583           | 27.566                                       | 9.105  | 0.076 | 2 |
| D. | 47.138           | 26.520                                       | 10.865 | 0.025 | 4 |
| E. | 47.404           | 27.049                                       | 9.163  | 0.058 | 4 |

<sup>1)</sup> Mit Spur von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. <sup>2)</sup> Aus den Monoxyden

Der Wasserverlust von C bis E betrug

im trockenen Luftstrom

beim Siedepunkt

bei halbstündiger schwacher Rothgluth 1

(1) Pogg. Ann. 142, 115. — (2) Pogg.

F. Gonnard (1) publicirt die von Pisani ausgeführte Analyse eines Mesole aus dem basaltischen Mandelstein von Gignat bei Saint-Germain-Lembron, Auvergne.

Mesole.

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | NaO | KO   | HO   | Summe  |
|------------------|--------------------------------|------|-----|------|------|--------|
| 42.8             | 28.1                           | 10.0 | 6.7 | Spur | 14.1 | 101.1. |

P. Herter (2) beschreibt Natrolith (sogen. Brevicit) als Umwandlungsproduct des Orthoklas von Brevig, Norwegen.

Natrolith.

C. Rammelsberg (3) verwarft sich gegen die von Kennigott (4) ausgegangenen Angriffe auf die Resultate Seiner Chabasitanalysen.

Chabasit.

H. Guthe (5) bestimmte am Gmelinit von der Grube Samson bei Andreasberg  $P = 80^{\circ}13'$ . Wegen physikalisch verschiedener Beschaffenheit der Flächen betrachtet Guthe das Mineral als rhomboëdrisch.

Gmelinit.

Die bereits im vorigen Jahresbericht (6) erwähnten Zeolithe von Richmond, Victoria, analysirte C. Newbery (7).

Herschelit,  
Phillipsit.

1. *Herschelit* in grossen undurchsichtigen Krystallen. 2. Durchsichtige tafelförmige Krystalle. 3. Durchscheinende hexagonale Pyramiden. 4. *Phillipsit*.

|    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | KO   | NaO  | HO    | Summe   |
|----|------------------|--------------------------------|------|------|------|-------|---------|
| 1. | 45.33            | 22.22                          | 7.11 | 0.97 | 5.54 | 18.67 | 99.84   |
| 2. | 46.05            | 22.07                          | 7.06 | 0.72 | 5.48 | 19.25 | 100.63  |
| 3. | 46.26            | 23.04                          | 7.02 | 0.09 | 5.96 | 18.52 | 100.89  |
| 4. | 46.62            | 23.60                          | 4.48 | 6.39 | 5.10 | 14.76 | 100.95. |

Im Stilbit wies L. Raab (8) Baryt nach.

Stilbit.

Reynolds (9) fand im Harmotom von Strontian :

Harmotom.

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | BaO   | <u>KO</u> | <u>NaO</u> | HO    | Summe |
|------------------|--------------------------------|-------|-----------|------------|-------|-------|
| 48.02            | 17.42                          | 20.17 | 0.62      |            | 13.77 | 100.  |

(1) Compt. rend. 33, 1448. — (2) Zeitschr. geol. Ges. 23, 267. — (3) Pogg. Ann. 143, 476. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1301. — (5) Aus 20. Jahresber. naturhist. Ges. zu Hannover in Jahrb. Min. 1871, 752. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1301. — (7) Aus Contributions to the Mineralogy of Victoria in Jahrb. Min. 1871, 75. — (8) Vgl. diesen Jahresber. S. 1129. — (9) Lond. geol. Soc. Quart. J. 27, 374; Jahrb. Min. 1872, 534.

Xanthophyllit.

Bei Gelegenheit Seiner Untersuchungen der mikroskopischen Einschlüsse des Xanthophyllits (1) publicirt P. v. Jeremejew (2) einige die älteren Angaben über dieses Mineral ergänzende Notizen, denen wir entnehmen, daß der Xanthophyllit nicht nur in gelben Nüancen auftritt, sondern auch farblos, bräunlich, hellgrau und gelblichgrün. Härte = 5, bisweilen etwas geringer, spec. Gew. = 3.035 bis 3.062. Optisch einachsigt.

Sericit.

Sericit aus einem Augengneisse von Pill bei Schwaz, Tirol, beschreibt A. Pichler (3). Eine unvollkommene Analyse Sennhofer's lieferte 3.02 Proc. HO, 10.73 KO, 1.64 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ungefähr 50 SiO<sub>2</sub> neben Thonerde, aber kein Natrn.

Diabantachronyn.

A. Kennigott (4) ordnet Liebe's Diabantachronyn (5) Seiner Chloritformel unter.

A. A. Julien (6) giebt eine vorläufige Notiz über ein neues Mineral, das in Pseudomorphosen nach Spodumen bei Chesterfield, Mass., Nordamerika, auftritt, eine Härte = 1.5 zeigt und folgende Zusammensetzung besitzt:

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | NaO  | KO  | HO  | Spec. Gew. |
|------------------|--------------------------------|------|-----|-----|------------|
| 55.9             | 27.7                           | 10.5 | 4.5 | 2.0 | 2.696.     |

Spuren von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, CaO, LiO.

Silicate mit Titanaten und Boraten. Sphen.

A. Schrauf (7) beschreibt Sphenzwillinge aus dem Obersulzbachthale unfern Kriml im Pinzgau.

Guarinit.

V. v. Lang (8) fand, daß Guiscard's Guarinit (9) nicht tetragonal, sondern *rhombisch* krystallisire. An Formen wurden  $\infty P\infty$ ,  $\infty \bar{P}\infty$ ,  $OP$ ,  $\infty P$ ,  $\infty P2$ ,  $\infty \bar{P}2$

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 1130. — (2) Jahrb. Min. 1871, 589; Mittheilung von G. Rose in Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 903. — (3) Jahrb. Min. 1871, 56. — (4) Jahrb. Min. 1871, 51. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1307. — (6) Am. Chemist [3] II, 300. — (7) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 62, 704; Jahrb. Min. 1871, 404. — (8) Min. Mitth. 1871, 81; Jahrb. Min. 1872, 426. — (9) Vgl. Jahresber. f. 1858, 717.

beobachtet; die Achsenelemente, die sich wegen Mangels geeigneter Flächen nicht vollständig bestimmen ließen, ergaben  $a : b = 1 : 0.9892$ .

A. Schrauf (1) registriert 40 am Axinit beobachtete Flächen und bespricht eine neue Aufstellung derselben. Ferner schildert Derselbe die Vorkommen von Poloma, Ungarn, und vom Onega-See. Am ersteren Fundort traten zwei Axinitgenerationen auf Thonschiefer mit Kalkspath, Hornblende, Amianth, Apatit, Kupfermineralien und gediegenem Gold auf, an der letzteren Fundstelle ist die jüngere Generation von Kalkspath eingehüllt, der sich zwischen den Krystallen des älteren Axinit gebildet hat. Axinit.

E. Bechi (2) fand in einem schwarzen Turmalin, aus dem Granite der toscanischen Insel Giglio stammend : Turmalin.

|                  |                                |                                |      |      |      |      |      |                 |      |       |          |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|-----------------|------|-------|----------|
| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | CaO  | MgO  | NaO  | KO   | BO <sub>2</sub> | Fl   | Summe | Sp. Gew. |
| 36.71            | 31.57                          | 9.30                           | 8.51 | 0.64 | 0.49 | 2.83 | 0.70 | 5.56            | 1.85 | 98.16 | 3.15.    |

V. v. Lang (3) bestimmte die Elemente des rhombischen Krystallsystems am Leukophan zu  $a : b : c = 1 : 0.9657 : 0.6707$ . Der tafelförmige Krystall ließ  $0P$ ,  $\infty P$ ,  $2\bar{P}\infty$ ,  $\frac{1}{2}\bar{P}\infty$ ,  $P$ ,  $2P$ ,  $\bar{P}2$ ,  $\check{P}2$  erkennen. Spaltbarkeit nach  $0P$ . Silicate mit Fluoriden u. Sulfuriden.  
Leukophan.

W. G. Hankel (4) untersuchte das thermoelektrische Verhalten des Topases. Das Auftreten eines wirklichen Hemimorphismus bezweifelt Er ähnlich wie P. Groth (5) und führt die als solcher gedeuteten Erscheinungen auf mangelhafte Centrodistanz der Flächen zurück. Topas.

G. vom Rath (6) publicirt eine umfangreiche Arbeit über das Krystallsystem des Humits. Das Verhältniß der schon von Scacchi eingeführten drei Typen wird des Humit.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 63, 712; Jahrb. Min. 1871, 410. — (2) Aus R. Comitato geol. d'Italia, Boll., in Jahrb. Min. 1872, 95. — (3) Min. Mitth. 1871, 81; Jahrb. Min. 1872, 426. — (4) Jahrb. Min. 1871, 287 aus den Abhandlungen d. k. sächs. Acad. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1810. — (6) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 5, 321; Jahrb. Min. 1871, 684.

Humit.

Näheren dahin definirt, daß es nur unter Anwendung unnatürlich complicirter Ableitungszahlen gelingen würde, sämtliche Formen auf *eine* Grundpyramide zurückzuführen, daß dagegen innerhalb der einzelnen Typen bloß einfache Parameterwerthe auftreten. Doch besteht der Zusammenhang zwischen den Typen, daß nur eine Verhältniszahl, die der Hauptachse, geändert erscheint,  $\bar{b}$  und  $\check{c}$  aber gleich gewählt werden können. Es ist nämlich  $a : \bar{b} : \check{c} :$

für die Krystalle des ersten Typus 4.40181 : 1.08028 : 1

„ „ „ „ zweiten „ 3.14379 : 1.08028 : 1

„ „ „ „ dritten „ 5.65883 : 1.08028 : 1

Zweiter und dritter Typus (letzterer der häufigste) zeigen Hemiëdrie. Im Ganzen führt vom Rath 135 Formen auf. Der chemische Unterschied der drei Typen besteht darin, daß wenn man die fluorfreie Formel  $\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_{14}$  oder  $\text{Mg}_{48}\text{Si}_{18}\text{O}_{84}$  schreibt, im dritten Typus 2 O, im ersten 3 O und im zweiten 4 O durch Fl ersetzt sind, so daß sich also die Hauptachse mit Zunahme des Gehalts an Fl verkürzt. — Die von uns bereits früher citirte Arbeit N. v. Kokscharow's (1) beweist die Zugehörigkeit des Chondrodits von Pargas zu dem *zweiten* Typus des Humits. — Demselben Typus beizuzählen sind nach einer späteren Arbeit G. v. Rath's (2) die Humite von Nya-Kopparberg in Schweden, die sich dort mit Pleonast und Malakolith in einem aus Bleiglanz, Kupfer- und Eisenkies bestehenden Gemenge finden.

Lasurstein.

Ein pulveriges Mineral, mit kleinen Eisenkiestheilchen gemengt, von der Hirschegg-Alpe, Steiermark, ist nach J. Rumpf (3) vermuthlich Lasurstein.

Titanate.  
Perowskit.

Bei einer optischen Untersuchung des von F. Hesse-berg (4) beschriebenen Perowskitkrystalls (5) ergab sich,

(1) Jahresber. f. 1870, 1810. — (2) Pogg. Ann. 144, 563; Jahrb. Min. 1872, 425. — (3) Aus den Mitth. des naturw. Vereins f. Steiermark in Verh. geol. Reichsanst. 1871, 176. — (4) Aus „Mineralogische Notizen“ in Jahrb. Min. 1871, 640. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1018.

daß derselbe doppelbrechend und zwar optisch-einachsig sei. Da aber eine Revision der Messungen unzweifelhaft den tesseralen Charakter der Krystalle bestätigte, so kann dieser Widerspruch zwischen optischem Verhalten und Krystallsystem nur in einer inneren Umsetzung der Substanz, in einer Art Paramorphose seinen Grund haben. — G. vom Rath (1) bestätigt die Zugehörigkeit des Perowskits zum tesseralen System durch Messungen an einem zweiten Krystalle.

J. P. Lesley (2) stellt bei Gelegenheit einer eingehenderen Beschreibung des Titaneisenvorkommens von Greensboro, Nord-Carolina, Nordamerika, folgende Analysen zusammen, bei deren Reproduction einige Zahlen des besseren Vergleichs halber umgerechnet wurden :

|    | Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | TiO <sub>2</sub> | Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | X <sup>1)</sup> | Y <sup>2)</sup> |
|----|--------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------|-----------------|-----------------|
| 1. | 46.91                          | 2.63             |                                |                                | nicht bestimmt   |                                |      |      |                 | —               |
| 2. | 60.08                          | 16.06            |                                |                                | "                | "                              |      |      |                 | —               |
| 3. | 79.78                          | 12.08            | 0.28                           | 0.32                           | 0.75             | 4.62                           | 0.13 | 2.04 | —               | —               |
| 4. | 84.27                          | 4.95             | —                              | —                              | —                | 4.81                           | 0.24 | —    | 1.66            | 3.25            |
| 5. | 82.68                          | 8.72             | 0.42                           | 0.40                           | 1.89             | 3.93                           | 0.17 | 1.36 | —               | —               |
| 6. | 81.30                          | 12.32            | Spur                           | Spur                           | 1.04             | 3.87                           | 0.64 | 0.49 | 0.34            | —               |
| 7. | 83.42                          | 8.65             | 0.12                           | 0.83                           | 1.50             | 2.90                           | 0.75 | 2.02 | —               | —               |
| 8. | 79.14                          | 13.74            | 0.69                           | Spur                           | 0.52             | 4.50                           | 0.72 | 0.54 | —               | —               |

1) Wasser. 2) Unlösliche, der abgeschiedenen Titansäure beigemengte Substanz. Spuren von S in 4 und 6, von P in 7, von V in 3.

Analytiker: Nr. 1 bis 3. F. A. Genth; 4. J. B. Britton; 5. und 6. C. Elton Buck; 7. und 8. A. A. Fesquêt.

Als Resultate Seiner Untersuchungen der tantal- und niobhaltigen Mineralien stellt C. Rammelsberg (3) folgende Formeln auf :

1. *Tantalit* und *Niobit* (Columbit)  $\left\{ \begin{matrix} n\text{FeTa}_2\text{O}_6 \\ \text{FeNb}_2\text{O}_6 \end{matrix} \right\}$  mit isomorphen Beimengungen der Salze  $\text{FeSnO}_3$ ,  $\text{FeTiO}_3$ ,  $\text{FeWO}_4$ .

(1) Pogg. Ann. 144, 595. — (2) Proceed. of the American Philosoph. Soc. 18, 139. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 874; Berl. Acad. Ber. 1871, 157, 406 u. 584; Instit. 1872, 58 u. 302.

2. *Tapiolite* ist quadratischer Ta

3. *Polykras* und *Euxenit* sind verschieden. Der krystallisierte Polykra



R = Y, Er, Co, U, Fe. Ein gelegent

4. *Fergusonit*, *Ytrotantalit*,  $T_2$  selben Metalle nach der Formel  $R_2T$  aus Grönland enthält 1 Ta gegen 1 gehalt (bis 6 Proc.) eine sekundäre

5. *Pyrochlore*. Die verschiedenen Zusammensetzung, in der nur R = Die Analysen ergaben folgende For haltig; III. Frederiksvärn, frei von T stuhl.

I.



II.



\*) Mit Berücksichtigung der in Berl.

Tantalit und  
Tapiolite.

In einer ausführlicheren selbe die folgenden Tantal sammen, welche wir, obgleich Jahrgängen Rücksicht genom hange wegen vollständig repr

1. Härkäsaari, Kirchspiel Tamm boda), Kirchspiel Kimito, Finnland gleichen Fundort (Ixiolith). 5. Bro geblich). 7. *Tapiolite* von Sukkula, K

|    | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SnO <sub>2</sub> | FeO   |
|----|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|
| 1. | 76.84                          | 7.54                           | 0.70             | 13.90 |
| 2. | 70.58                          | 18.14                          | 0.89             | 14.30 |
| 3. | 69.97                          | 12.26                          | 2.94             | (1)   |
| 4. | 68.58                          | 19.24                          | 1.70             | 9.19  |
| 5. | 49.64                          | 29.27                          | 2.49             | 18.77 |
| 6. | 42.15                          | 40.21                          | 0.18             | 16.00 |
| 7. | 78.91                          | 11.92                          | 0.48             | 14.47 |

\*) Glühverlust. Außerdem in 3. T WO<sub>3</sub> in 6. von CaO.

(1) Berl. Acad. Ber. 1871, 157;

Ferner publicirt Er (1) Pyrochloranalysen :

Pyrochlor.

1. bis 4. Miask, spec. Gew. 4·350 bis 4·367. 5. Brevig, spec. Gew. = 4·220. 6. und 7. Frederiksvärn, spec. Gew. = 4·228.

|    | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | TiO <sub>2</sub> | ThO <sub>2</sub> | CeO <sup>1)</sup> | CaO   | MgO      | FeO <sup>2)</sup> | UO | NaO                | F               | X <sup>3)</sup> | Summe                |
|----|--------------------------------|------------------|------------------|-------------------|-------|----------|-------------------|----|--------------------|-----------------|-----------------|----------------------|
| 1. | 53·60                          | 10·57            | 7·79             | 7·17              | 13·17 | 0·33     | 2·01              | —  | 5·40               | n. best.        | —               | —                    |
| 2. | 52·90                          | 9·39             | 15·01            | —                 | 13·38 | 0·18     | 1·42              | —  | 4·60               | "               | —               | —                    |
| 3. | 53·07                          | 10·18            | 7·34             | 6·75              | 15·54 | 0·24     | 2·10              | —  | 5·06               | "               | —               | —                    |
| 4. | n. best.                       | 11·76            | n. best.         | 7·06              | 14·75 | 0·14     | n. best.          | —  | n. best.           | "               | 0·70            | —                    |
| 5. | 53·27                          | 5·38             | 4·96             | 5·50              | 10·93 | —        | 5·53              | —  | 5·31               | 3·75            | 1·53            | 101·16 <sup>4)</sup> |
| 6. | 60·65                          | —                | —                | 6·60              | 16·62 | n. best. | 9·79              | —  | 3·12 <sup>5)</sup> | 2·90            | 1·39            | 101·52               |
| 7. | 47·13                          | 13·52            | —                | 7·30              | 15·94 | 0·19     | 10·03             | —  | —                  | nicht bestimmt. | —               | —                    |

<sup>1)</sup> Incl. La und Di. <sup>2)</sup> Incl. Mn. <sup>3)</sup> Glühverlust. <sup>4)</sup> Nach Reduction des NaO zu Na = 99·79. <sup>5)</sup> Na nicht NaO.

Auch A. Knop (2) liefert eine neue Analyse (A.) des Pyrochlors aus dem Kalke von Scheelingen, Kaiserstuhlgebirge. — Im Gegensatze zu den Angaben Bromeis' kann Er weder Th noch M nachweisen, eben so wenig die für andere Pyrochlore charakteristische TiO<sub>2</sub>. — C. Rammelsberg (3) bestätigt diese Resultate und liefert Seinerseits die unter B. mitgetheilte theilweise Analyse, deren Material ein spec. Gew. = 4·563 hatte. Sind die Alkalien als Fluortüre vorhanden, so müßte das Mineral 6·32 Proc. F enthalten, was Knop für möglich hält, obgleich Ihm eine directe Bestimmung bloß 1·85 Proc. ergab.

|    | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | CeO.LaO | CaO   | FeO             | MnO  | NaO  | KO   | Summe  |
|----|--------------------------------|---------|-------|-----------------|------|------|------|--------|
| A. | 61·90                          | 10·10   | 16·00 | 1·80            | 0·40 | 7·52 | 4·23 | 101·95 |
| B. | 62·46                          | 6·69    | 3·00  | nicht bestimmt. | —    | —    | —    | —      |

Einer Fortsetzung der Rammelsberg'schen Arbeit (4) entnehmen wir folgende Analysen :

Yttrotantalit  
u. s. w.,  
Euxenit.

1. bis 5. *Yttrotantalit*, 1. gelb von Ytterby, 2. bis 4. brannschwarz von Ytterby, 5. grau von Gamle Kårarfvet.
6. und 7. *Tyrit* von Helle bei Arendal.
8. *Bragit* von Helle bei Arendal.
9. *Fergusonit* aus Grönland.
10. und 11. *Polykras*, 10. krystallisirt, 11. derb; beide von Hitterö.
12. bis 14. *Euxenit*, 12. Alvö bei Arendal, 13. Mürefjär bei Arendal, 14. Eydland bei Lindesnäs.

(1) Berl. Acad. Ber. 1871, 157; Pogg. Ann. 144, 191. — (2) Zeitschr. geol. Ges. 23, 656; Jahrb. Min. 1872, 534. — (3) Berl. Acad. Ber. 1871, 584. — (4) Berl. Acad. Ber. 1871, 406.



Yttrorantallit  
H. S. W.,  
Euxenit.

|     | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | TiO <sub>2</sub> | SnO <sub>2</sub> | WO <sub>3</sub> | YO    | ErO   | CeO (La, Di)O | UO    | FeO                | CaO  | MgO  | HO   | Summe               | Spec. Gew.                |
|-----|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|-----------------|-------|-------|---------------|-------|--------------------|------|------|------|---------------------|---------------------------|
| 1.  | 27.04                          | 28.14                          | —                | —                | —               | 24.45 | 8.26  | —             | 2.13  | 0.72               | 4.17 | —    | 5.12 | 100.03              | 4.774                     |
| 2.  | 8.73                           | 40.16                          | —                | —                | 0.91            | 38.26 | —     | —             | 1.98  | 3.09               | 3.40 | —    | 4.47 | 101.00              | 5.056                     |
| 3.  | 9.53                           | 39.98                          | —                | 0.23             | 0.21            | 26.25 | 11.79 | 1.79          | 1.20  | 0.60               | 3.04 | —    | 5.20 | 99.77               | 4.751                     |
| 4.  | 49.85                          | —                              | —                | —                | —               | 38.01 | —     | —             | 2.91  | —                  | 3.29 | —    | 6.19 | 100.25              | 4.650                     |
| 5.  | 43.44                          | 14.41                          | —                | —                | —               | 28.81 | 1.73  | 0.47          | 1.56  | 1.51               | —    | —    | 7.14 | 39.07               | 4.306                     |
| 6.  | —                              | 45.82                          | —                | 0.45             | —               | 18.69 | 11.71 | 5.70          | 6.21  | 1.50               | 2.39 | —    | 4.88 | 100.91              | 4.767                     |
| 7.  | —                              | 45.60                          | —                | 0.45             | —               | 22.31 | 13.97 | 3.03          | 5.38  | 0.82               | 2.05 | —    | 4.88 | 100.00              | 4.858                     |
| 8.  | 2.04                           | 43.36                          | —                | 0.83             | —               | 22.68 | 13.95 | 3.33          | 8.16  | —                  | 1.93 | 0.28 | 4.18 | 100.74              | 5.267                     |
| 9.  | 6.30                           | 44.45                          | —                | 0.47             | 0.15            | 24.87 | 9.81  | 2.00          | 2.58  | 0.74               | 0.61 | —    | 1.49 | 99.10               | 5.577                     |
| 10. | 4.00                           | 20.35                          | 26.59            | —                | —               | 23.32 | 7.53  | 2.61          | 7.70  | 2.72 <sup>1)</sup> | —    | —    | 4.02 | 98.84               | —                         |
| 11. | —                              | 25.16                          | 29.09            | —                | —               | 23.62 | 8.84  | 2.94          | 5.62  | 0.45 <sup>1)</sup> | —    | —    | 3.00 | 98.72               | 4.972                     |
| 12. | —                              | 35.09                          | 22.16            | —                | —               | 27.48 | 3.40  | 3.17          | 4.78  | 1.38               | —    | —    | 2.63 | 99.09               | 4.984-5.007               |
| 13. | —                              | 34.59                          | 23.46            | —                | —               | 16.63 | 9.06  | 2.26          | 8.55  | 3.49               | —    | —    | 3.47 | 101.54              | 4.672                     |
| 14. | —                              | 33.39                          | 20.03            | —                | —               | 14.60 | 7.30  | 3.50          | 12.12 | 3.25               | 1.36 | —    | 2.40 | 98.77 <sup>2)</sup> | 5.058-5.103 <sup>2)</sup> |

<sup>1)</sup> Manganhaltig. <sup>2)</sup> Incl. 0.33 KO und NaO.

Eine abweichende Euxenitanalyse lieferte C. J e h n (1). Das Mineral stammte von der Insel Hitterö bei Flekkefjord in Lister. Die Mittelwerthe aus drei Analysen ergaben :

| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | CaO  | CeO  | YO    | UO   | MgO  | HO   | Summe  |
|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------|------|-------|------|------|------|--------|
| 18.37                          | 34.90            | 5.41                           | 2.54 | 1.63 | 8.43 | 13.20 | 7.75 | 3.92 | 2.87 | 99.08. |

Im Wöhlerit von Brevig fand C. R a m m e l s b e r g (2) : Wöhlerit.

| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SiO <sub>2</sub> | ZrO <sub>2</sub> | CaO   | FeO  | MnO | NaO  | Summe  |
|--------------------------------|------------------|------------------|-------|------|-----|------|--------|
| 14.41                          | 28.43            | 19.63            | 26.18 | 2.50 |     | 7.78 | 98.93. |

H. H ö f e r (3) beschreibt die Wulfenitvorkommen Kärnthens und macht darauf aufmerksam, daß in Windisch-Kappel, dem gewöhnlich als Fundstelle angegebenen Orte Steiermarks, *kein* Wulfenit vorkommt. Molybdate  
und Van-  
adate.  
Wulfenit.

In den rothen Wulfeniten von Rucksberg und Phenixville wies A. S c h r a u f (4) Chrom als vorherrschende Beimengung nach, wie von H. R o s e für die von Rezbanya und aus Sibirien früher schon geschehen war und bezeichnet sie als *Chromwulfenite*. Krystallographisch stimmen sie vollständig mit dem reinen Molybdänblei überein und trennen sich scharf vom Eosit.

H. H ö f e r (5) beschreibt unter dem Namen Ilse-Ilsemannit.mannit natürliches molybdänsaures Molybdänoxyd. Dasselbe findet sich in erdigen blauschwarzen Massen zwischen Schwerspath, innig mit Gyps gemengt in Bleiberg, Kärnthen. Die Entstehung schreibt H ö f e r der Einwirkung von SO<sub>2</sub> auf Wulfenit zu, um so mehr, da die Proben auf freie Schwefelsäure reagirten.

A. S c h r a u f (6) nennt ein quadratisch krystallisirendes Eosit.

(1) Nach einer Jenaer Dissertation in Jahrb. Min. 1872, 319 und durch G. v o m R a t h mitgetheilt in Pogg. Ann. 144, 595. — (2) Berl. Acad. Ber. 1871, 589. — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1871, 80. — (4) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 63, 184; Jahrb. Min. 1871, 637; Chem. News 23, 230 u. 246; Lond. R. Soc. Proc. 19, 451. — (5) Jahrb. Min. 1871, 566. — (6) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 63, 176; Jahrb. Min. 1871, 163; Chem. News 23, 230 u. 246; Lond. R. Soc. Proc. 19, 451.

morgenrothes Mineral, auf Cerussit von Leadhills auf-sitzend, Eosit und betrachtet es als eine Zwischenspecies zwischen Molybdän- und Vanadinblei. Die Krystalle zeigen OP und P, letztere =  $62^{\circ}50'$ . Strich bräunlichgelb. Härte = 3.

Pucherit.

A. Frenzel (1) beschreibt unter dem Namen Pucherit ein rhombisch krystallisirendes wasserfreies vanadins. Wis-muthoxyd von Schneeberg. Zur folgenden Charakteristik wur-den auch einige spätere ergänzende und berichtigende Notizen Frenzel's über die neue Mineralspecies herangezogen (2). An Flächen treten mehrere Pyramiden, die drei Flächen-paare, Säule und Brachydoma auf. Das glas- bis diamant-glänzende Mineral spaltet nach OP, ist undurchsichtig bis durchscheinend und zeigt lichte und dunkle Farbentöne von Roth und Braun. Härte = 4. Das spec. Gew. wurde einmal zu 5.91, durch anhängenden Quarz zu niedrig, ein zweites Mal zu 6.249 bei  $24.5^{\circ}$  bestimmt. Die Analyse ergab :

| $\text{Bi}_2\text{O}_3$ | $\text{VO}_3$ | $\text{AsO}_3$ | $\text{PO}_3$ | Summe   |
|-------------------------|---------------|----------------|---------------|---------|
| 78.16                   | 22.19         | 3.66           | 1.84          | 100.85. |

Die Bildung des Minerals bringt Frenzel mit dem Um-stand in Verbindung, daß die Fundstelle desselben, der Pucherschacht, etwa 200 Jahre lang mit Torfmoorwasser erfüllt war, das möglicherweise das Vanadin zugeführt hat, ähnlich wie die durch einen verwandten Proceß ent-standenen Raseneisensteine mitunter vanadinhaltig sind.

Descloizit,  
Vanadinit,  
Dechenit.

A. Schrauf (3) untersuchte die Beziehungen zwischen Descloizit, Vanadinit und Dechenit. Von den beiden Va-rietäten des Vanadinit von Kappel ist die dunklere iden-tisch mit dem Descloizit aus Peru, während die lichtere krystallographisch dem Descloizit, chemisch dem Dechenit

(1) J. pr. Chem. [2] 4, 227 u. 353; Jahrb. Min. 1872, 97. —  
(2) Jahrb. Min. 1872, 514 u. 939. — (3) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.)  
68, 167; Jahrb. Min. 1871, 688; Chem. News 23, 230 u. 246;  
Lond. R. Soc. Proc. 19, 451.

von Niederschlettenbach nahe verwandt ist. Descloizit ist isomorph mit Bleivitriol.

M. Bauer (1) publicirt eine Monographie über die morphologischen und paragenetischen Verhältnisse des Scheelits. An Formen beobachtete Er 22, darunter 13 neue, von welchen die Säulen der Grundreihe, der Gangreihe und 2 der Zwischenreihe deshalb besonders interessant sind, weil bisher noch gar keine prismatischen Gebilde am Scheelit bekannt waren. Als Grundform wählt Er aus Gründen der Spaltbarkeit und der Rücksichtnahme auf die mit Scheelit durch Isomorphie verknüpften Species eine Pyramide, deren Randkantenwinkel Er übereinstimmend mit Dauber zu  $130^{\circ}33'$  annimmt, wodurch Naumann's  $P$  zu  $P_{\infty}$  wird. Zu dem Winkelwerth bemerkt Er, daß die Winkel der Krystalle selbst eines und desselben Fundorts bis zu  $15'$  schwanken. Unter den Fundorten sondert sich Traversella sofort von allen übrigen dadurch ab, daß die Krystalle hier *eingewachsen* in Talkschiefer oder in Kalkspath vorkommen, so wie daß stets  $P$  vorherrscht, während der pyramidale Typus aller aufgewachsenen Krystalle durch  $P_{\infty}$  bestimmt wird. In Zinnwald und Altenberg ist der Scheelit offenbar die jüngste Bildung unter den gemeinsam auftretenden Mineralien, scheint aber seinerseits zweierlei nach Farbe und Krystalltypus verschiedenen Generationen anzugehören. Eben so zeigen die Scheelite vom Meiseberg bei Neudorf, Unterharz, Unterschiede, die wohl auf Verschiedenheit in der Zeit der Bildung, vielleicht unterbrochen durch eine Kalkspathgeneration, zurückzuführen sind. Die Krystalle von Schlaggenwalde lassen die schalige Bildung am besten erkennen, oft den bekannten Kappenquarzen vollkommen ähnlich. An Combinationen der Form  $P_{\infty}$ ,  $P$  ist  $P$  in der oberflächlichen Schicht

Wolframate.  
Scheelit.

(1) Württemb. Jahreshefte 27, 129; Pogg. Ann. 143, 452; Jahrb. Min. 1871, 879.

intensiv schwarz gefärbt, während der Kern und die Flächen P<sub>∞</sub> weisse Farbe zeigen.

**Wolfram.** Pflücker y Rico (1) analysirte Wolfram (Blumit) vom Gange Nuestra Señora de la Cárcel bei Morococha, 18 Meilen ONO von Lima. Das Mineral findet sich in Nadeln und durch  $\infty P_{\infty}$  bestimmten Tafeln auf einem wesentlich aus Quarz, Fahlerz (Sandbergerit), Zinkblende und Eisenkies gebildeten Gange :

| WO <sub>3</sub>     | MnO   | Fe   | Summe  |
|---------------------|-------|------|--------|
| 74.00 <sup>1)</sup> | 24.51 | 1.49 | 100    |
| 75.12               | 28.21 | 1.42 | 99.75. |

<sup>1)</sup> Aus der Differenz bestimmt.

**Wasser-  
freie Phos-  
phate.  
Montebrasit.**

Einer von Des Cloizeaux unter dem Namen Montebrasit eingeführten Mineralspecies sei erst im nächsten Jahresbericht Erwähnung gethan, da die sich an diese Arbeit anschließende Discussion in das Jahr 1872 fällt.

**Pyromorphit.**

Th. Petersen (2) fand in einem Pyromorphit vom Gange Friedrich Christian zu Schapbach, Schwarzwald, neben Spuren von Fl solche von CuO, offenbar dem färbenden Princip des schön apfelgrünen Minerals. Spec. Gew. = 6.416 bei 20° :

| PO <sub>3</sub> | AsO <sub>3</sub> | PbO   | CaO  | Pb   | Cl   | Summe  |
|-----------------|------------------|-------|------|------|------|--------|
| 16.25           | 0.61             | 68.60 | 3.28 | 7.95 | 2.62 | 99.31. |

**Apatit.**

J. Strüver (3) beschreibt neue Fundorte und neue Flächen italienischer Apatite. — A. Schrauf (4) publicirt krystallographische Einzelheiten über dasselbe Mineral. Als ersten ungarischen Fundort für *krystallisirten* Apatit giebt Er (5) Poloma an, wo sich derselbe als jüngste Bildung auf Axinit findet. — Am Apatit vom Obersulzbach-

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 188. — (2) Jahrb. Min. 1871, 398. — (3) Aus : Note mineralogiche in Jahrb Min. 1871, 751. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 62, 745; Jahrb. Min. 1871, 515. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 62, 754; Jahrb. Min. 1871, 516.

thale im Pinzgau beobachtete C. Klein (1) die vollflächige Entwicklung von  $3P^{3/2}$ , von  $\infty P^{3/2}$ , an solchem von der Fibia; die erstere Form beschreibt A. Schrauf (2) auch von Schlaggenwald.

Phosphorite aus Russisch- und Oesterreichisch-Podolien Phosphorit. und der Bukowina (3) analysirte F. Schwackhöfer (4). Die unter A. und B. reproducirten Analysen beziehen sich nebst 25 anderen, hinsichtlich deren wir auf das Original verweisen müssen, auf Kugeln, die einem silurischen Thonschiefer in Russisch-Podolien (vergleiche unter Geologie) eingelagert sind. Betreffs ihrer Entstehung nimmt Schwackhöfer die Präexistenz von Kalkspath an, der sich in Apatit umwandelt, und stützt Seine Meinung durch Experimente und durch die Beobachtung des Auftretens von Kalkkernen (unvollkommen infiltrirten Kugeln (B.). Der kohlensaure Kalk entstammt überlagernden Kreidesteinen, die umwandelnden Phosphorsäureverbindungen dem Schiefer selbst :

A. Vollkommen infiltrirte Kugel : 1. äußere, 2. innere Zone. B. Unvollkommen infiltrirte Kugel : 1. äußere, 2. innere Zone, 3. Kern.

|       |       | $8CaO \cdot PO_5$ | $PO_5$ | $CaF$ | $CaO, CO_2$ | $Fe_2O_3$ | $KO, SiO_2$ | $NaO, SiO_2$ | $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ | $SiO_2$ | $X^1)$ | $HO$  |
|-------|-------|-------------------|--------|-------|-------------|-----------|-------------|--------------|------------------------|---------|--------|-------|
| A. 1. | 79.70 | 0.08              | 6.16   | 0.68  | 2.65        | 0.26      | 0.46        | —            | 3.99                   | 4.54    | 1.89   | 0.72  |
| 2.    | 87.61 | 0.29              | 7.29   | 0.61  | 1.06        | —         | —           | —            | 1.01                   | 0.82    | 0.79   | 0.58  |
| B. 1. | 82.66 | 0.08              | 6.42   | 1.95  | 1.24        | 0.51      | 0.67        | —            | 0.55                   | 2.68    | 1.60   | 0.57  |
| 2.    | 83.88 | 0.43              | 6.85   | 5.27  | 1.80        | 0.33      | 0.44        | —            | —                      | 0.87    | 0.89   | 0.38  |
| 3.    | 58.70 | 0.96              | 4.58   | 37.02 | 1.85        | 0.24      | 0.32        | —            | —                      | 0.25    | 0.78   | 0.81. |

1) Organische Substanz.

Summen : A. 1. = 100.58; 2. = 100.08 incl. 0.57  $MnO_2$ ; B. 1. = 99.91 incl. 1.08  $FeS_2$ ; 2. = 100.59; 3. = 99.51.

Im Gegensatze zu diesen Phosphoriten gehören die der Bukowina und Ostgaliziens der Kreideformation an und bilden eine aus unförmlichen Knollen, Muscheln und

(1) Jahrb. Min. 1871, 485. — (2) Min. Mitth. 1871, 106; Jahrb. Min. 1872, 427. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1284. — (4) Jahrb. geol. Reichsanst. 21, 211; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 68, 809.

**Phosphorit.** fossilem Holze (siehe unter Versteinerungsmitteln) bestehende, 2 bis 4 Zoll mächtige Schichte im Grünsand. Partialanalysen ergaben folgende Werthe :

1. Grünsand oberhalb des Phosphoritbandes ; 2. unterhalb desselben ; 3. Durchschnittsprobe des Phosphorits.

|    | PO <sub>5</sub> | CO <sub>2</sub> | Unlöslicher Rückstand | Sonstige Bestandtheile |
|----|-----------------|-----------------|-----------------------|------------------------|
| 1. | 0.58            | Spur            | 87.70                 | 11.36                  |
| 2. | 0.39            | 4.20            | 87.20                 | 8.21                   |
| 3. | 23.82           | 7.10            | 17.90                 | 51.18.                 |

A. Bobierre (1) publicirte mehrere theilweise Analysen von Phosphorit aus der Juraformation der Departements Tarn-et-Garonne und Lot. Da sie sich wesentlich auf Bestimmung des Gehalts an Phosphorsäure beschränken, sei von einer Reproduction Umgang genommen. — L. Gruner (2) beschreibt das Vorkommen der Phosphatknollen im Gault der Perte du Rhône.

**Staffelit.** Im weiteren Verlaufe der Discussion über die Selbstständigkeit der Species Staffelit (3) publicirt Th. Petersen (4) folgende Analyse eines gelben erdigen Phosphorits (Staffelits) von Katzenellenbogen, Nassau :

| SiO <sub>2</sub> | PO <sub>5</sub> | CO <sub>2</sub> | Fl   | J    | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | HO   | Summe  | X <sup>1)</sup> |
|------------------|-----------------|-----------------|------|------|--------------------------------|-------|------|------|--------|-----------------|
| 1.76             | 37.04           | 2.48            | 4.27 | 0.09 | 2.51                           | 52.07 | 0.26 | 2.23 | 102.71 | 100.90.         |

<sup>1)</sup> Corrigirte Summe nach Abzug von 1.81 O für F und J.

Außerdem Spuren von Cl, SO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaO und KO.

**Wasserehaltige Phosphate.**  
**Vivianit.**

J. Rumpf (5) beschreibt Vivianit krystallisirt in Knochen, so wie erdig in Thon von Köflach und Voitsberg, Steiermark.

**Malit.**

A. H. Church (6) analysirte ein Kupferphosphat

(1) Compt. rend. 33, 1861. — (2) Bull. soc. géol. de France 28, 62; Jahrb. Min. 1871, 940. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1233; f. 1870, 1317. — (4) XI. Bericht d. Offenbacher Vereins für Naturkunde; Jahrb. Min. 1872, 96. — (5) Aus den Mittheil. des naturw. Vereins f. Steiermark in Verh. geol. Reichsanst. 1871, 176. — (6) Chem. News 24, 239.

(Breithaupt's Ehlit?) aus Cornwall, wo es sich in kleinen Krystallen auf Quarz vorfindet. A. giebt die gefundenen, B. die durch die Formel  $5 \text{CuO}, \text{PO}_5 + 2 \text{HO}$  geforderten Werthe :

|    | CuO   | PO <sub>5</sub> | HO   | Summe |
|----|-------|-----------------|------|-------|
| A. | 66.61 | 24.51           | 8.88 | 100   |
| B. | 66.98 | 23.92           | 9.10 | 100.  |

Th. Petersen (1) publicirt Analysen Seines Coeruleolactins (2) und des von Breithaupt Variscit genannten Phosphats von Malsbach, Sachsen. Den letzteren fand Er im Gegensatze zu der gewöhnlichen Angabe nicht amorph, sondern krystallinisch, und ist geneigt, ihn mit A. Damour's Kallais zu identificiren, worin Ihm, wie hier anticipando mitgetheilt sei, A. Kenngott (3) beistimmt :

1. Analyse des Coeruleolactins. Spec. Gew. einmal zu 2.598 bei 18°, ein zweitesmal zu 2.552 bei 19° bestimmt. Härte = 5. Spur von ZnO, Fl, CO<sub>2</sub>.

2. Nach Abzug der Kieselsäure, des Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Brauneisenstein, des CuO, CaO und MgO als Phosphate.

3. Werthe der Formel  $3 \text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{PO}_5 + 10 \text{HO}$ .

4. Werthe der Formel  $3 \text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{PO}_5 + 12 \text{HO}$  (Wawellit).

5. Werthe der Formel  $2 \text{Al}_2\text{O}_3, \text{PO}_5 + 5 \text{HO}$  (Kalait).

6. Analyse des Variscits. Spec. Gew. = 2.408 bei 18°. Härte = 5. Spur von FeO. Das von Plattner als Bestandtheil angegebene AmO konnte nicht nachgewiesen werden.

7. Werthe der Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{PO}_5 + 4 \text{HO}$ .

|                    | SiO <sub>2</sub> | PO <sub>5</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CuO  | CaO  | MgO  | HO    | Summe   |
|--------------------|------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|-------|---------|
| 1. Coerul. (gef.)  | 1.82             | 36.33           | 35.11                          | 0.93                           | 1.40 | 2.41 | 0.20 | 21.23 | 99.43   |
| 2. „ (corr.)       | —                | 37.04           | 39.84                          | —                              | —    | —    | —    | 23.62 | 100.00  |
| 3. „ (ber.)        | —                | 36.74           | 39.97                          | —                              | —    | —    | —    | 23.29 | 100.00  |
| 4. Wawellit (ber.) | —                | 35.11           | 38.19                          | —                              | —    | —    | —    | 26.70 | 100.00  |
| 5. Kalait (ber.)   | —                | 32.42           | 47.03                          | —                              | —    | —    | —    | 20.55 | 100.00  |
| 6. Variscit (gef.) | —                | 44.05           | 31.25                          | 1.21 <sup>1)</sup>             | —    | 0.18 | 0.41 | 22.85 | 99.95   |
| 7. „ (ber.)        | —                | 44.80           | 32.49                          | —                              | —    | —    | —    | 22.71 | 100.00. |

<sup>1)</sup> Mit Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

(1) Jahrb. Min. 1871, 353; Verh. geol. Reichsanst. 1871, 88. —

(2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1819. — (3) Jahrb. Min. 1872, 193.



Andrews.

Andrewsit nennt N. St. Maskelyne (1) ein Phosphat von Cornwall, äußerlich dem Wawellit sehr ähnlich, das 10 bis 11 Proc. Kupfer enthält und der Formel  $3(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{PO}_5 + \text{F}_2\text{O}_3, 3\text{HO}) + 3\text{CuO}, \text{PO}_5$  entspricht, wobei jedoch ein Theil des Eisens als Oxydul vorhanden ist. Spec. Gew. = 3.475.

Arseniate.  
Bleiarseniat.

Eine grauliche krystallinische Masse von Aïn Safra, Provinz Constantine, hält Flajolot (2) für ein inniges Gemenge eines chlorhaltigen Bleiarseniats mit Zinkcarbonat. Er fand :

|                |              |               |                           |                           |                           |                           |               |        |
|----------------|--------------|---------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------|--------|
| $\text{AsO}_5$ | $\text{PbO}$ | $\text{PbCl}$ | $\text{ZnO}, \text{CO}_2$ | $\text{MnO}, \text{CO}_2$ | $\text{CaO}, \text{CO}_2$ | $\text{MgO}, \text{CO}_2$ | $\text{X}^1)$ | Summe  |
| 18.30          | 53.60        | 8.55          | 13.50                     | 1.10                      | 1.70                      | 0.70                      | 2.20          | 99.65. |

<sup>1)</sup> Quarz und Eisenoxyd,

Pitticit.

In einem Pitticit von Redruth, Cornwall, fand A. H. Church (3) die unter A. aufgeführten Mengen an Bestandtheilen. Unter der Annahme, daß alles bei 100° ausgetriebene Wasser hygroskopisch sei, wurden die Werthe B. durch Umrechnung gefunden :

|    | HO bei 100° | HO bei 175° | $\text{X}^1)$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{AsO}_5$ | $\text{PO}_5$ | $\text{SO}_2$ | Summe |
|----|-------------|-------------|---------------|-------------------------|----------------|---------------|---------------|-------|
| A. | 8.76        | 7.53        | 8.63          | 32.54                   | 33.99          | 1.27          | 7.28          | 100   |
| B. | —           | 17.71       |               | 35.67                   | 37.25          | 1.39          | 7.98          | 100.  |

<sup>1)</sup> Glühverlust.

Antimonia-  
te.  
Eisenanti-  
moniat.

Flajolot (4) analysirte eine zweite Probe Seines Eisenantimoniats (5) von Nador, Provinz Constantine :

|                |                         |                |                         |              |              |               |         |
|----------------|-------------------------|----------------|-------------------------|--------------|--------------|---------------|---------|
| $\text{SbO}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{AsO}_5$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{PbO}$ | $\text{CuO}$ | $\text{X}^1)$ | Summe   |
| 59.80          | 33.40                   | 2.50           | 1.30                    | 0.45         | Spur         | 3.05          | 100.00. |

<sup>1)</sup> Glühverlust.

Wasser-  
freie Car-  
bonate.  
Weißbleiers.

V. v. Zepharovich (6) beschreibt Weißbleierzkrystalle von Kirlibaba in der Bukowina, die unter anderen Formen die neue Pyramide  $\text{P}^{7/8}$  zeigen und von Ihm zu Controlmessungen benutzt wurden. — Ueber russische Vor-

(1) Chem. News 24, 99. — (2) Ann. min. [6] 20, 29. — (3) Chem. News 24, 185. — (4) Ann. min. [6] 20, 29. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1281. — (6) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 63, 439.

kommission berichtet N. v. Kokscharow (1). An neuen <sup>Wulfbleierz.</sup> Formen wurden gefunden  $\frac{1}{4}P$ ,  $5\check{P}\infty$ ,  $6\check{P}\infty$  und  $7\check{P}\infty$ , ferner Zwillinge nach dem neuen Gesetze: Zwillingssebene eine Fläche von  $\infty\check{P}3$ . Die Bestimmung der Achsenverhältnisse ergab mit den von Mohs und Haidinger angegebenen sehr nahe übereinstimmende Werthe.

R. v. Reufs (2) beschreibt einen für Böhmen neuen <sup>Aragonit.</sup> Typus von Aragonitkrystallen von Walsch. Dieselben zeigen kleine sechsseitige Säulen mit deutlichen Demarcationsrinnen und gehen in traubige und kugelige Gestalten über. Sie überdecken theils den Hyalit, theils werden sie von ihm überlagert; mitunter ist derselbe auch in das Innere der Krystalle eingedrungen. — Ferner beschreibt A. Schrauf (3) neue Formen an Aragoniten.

Seltene Kalkspathformen ( $R4$ , —  $4R$ ) fand G. vom <sup>Kalkspath.</sup> Rath (4) an Krystallen von Alston Moor, Cumberland, und F. Hesseberg (5) an solchen von Bleiberg. — L. Meyn (6) und G. Rose (7) schildern Kalkspathzwillinge von einem in verwitterndem Stinksteinschiefer aufsetzenden Gange bei Lieth unweit Altona.

Einen Kalksinter, Zersetzungsproduct des Basaltes vom Mullwitzer Berg (Schlesien), analysirte R. Büttner (siehe Basalt).

J. Niedzwiedzki (8) beschreibt sogenannten *krySTALLisirten Sandstein* (—  $2R$ ) von Mährisch-Ostrau (9). Die Krystalle enthalten 47 Proc. Sand.

In einem sehr eisenreichen Dolomit, der Quarzpar- <sup>Dolomit.</sup>

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **18**, 422; Jahrb. Min. 1872, 425. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 262; Jahrb. Min. 1872, 221. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **63**, 784. — (4) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **5**, 438; Jahrb. Min. 1871, 689. — (5) Aus „Mineralogische Notizen“ in Jahrb. Min. 1871, 689. — (6) Zeitschr. geol. Ges. 1871, 456. — (7) Zeitschr. geol. Ges. 1871, 464. — (8) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 304; Jahrb. Min. 1872, 328. — (9) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1244.

thieen, im Phyllit von Wattens (Tirol) eingeschlossen, durchsetzt, fand A. Pichler (1) :

| FeO  | CaO  | MgO  | Härte | Spec. Gew. |
|------|------|------|-------|------------|
| 20.8 | 27.2 | 10.2 | 8.5   | 3.07.      |

**Eisenspath.** In einer Arbeit über Englands Eisenerze publicirt W. B. Potter (2) eine von J. Pattinson ausgeführte Analyse des Erzes der Cleveland Hills, Yorkshire, das in den letzten Decennien das wichtigste Eisenerz Englands geworden ist, indem beinahe 30 Proc. des insgesamt producirten Eisens aus ihm hergestellt wird. Das blaugrüne Erz zeigt oolithische Structur und ist reich an Petrefacten :

| FeO   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | SiO <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | S    | PO <sub>5</sub> | X <sup>1)</sup> | HO <sup>2)</sup> | HO <sup>3)</sup> | Summe  |
|-------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|------|------------------|-----------------|------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|--------|
| 34.04 | 3.74                           | 0.88 | 9.82                           | 5.08 | 3.65 | 10.04            | 20.09           | 0.13 | 1.13            | 0.86            | 2.53             | 9.50             | 99.99. |

<sup>1)</sup> Organische Substanz. <sup>2)</sup> Gebunden. <sup>3)</sup> Bei 100°.

**Zinkspath.** E. Ludwig (3) fand im derben Zinkspath von Raibl, Kärnthen :

| CO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | ZnO   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | HO   | Summe   |
|-----------------|------------------|-------|--------------------------------|------|---------|
| 31.32           | 0.27             | 59.59 | 7.42                           | 1.44 | 100.04. |

**Eisenzinkspath.** Eine grauliche, undeutlich schieferige Masse von Ainsfra, Provinz Constantine, betrachtet Flajolot (4) als eine thonige Varietät des Monheim'schen Eisenzinkspathes (5). Die Analyse ergab :

| ZnO, CO <sub>2</sub> | FeO, CO <sub>2</sub> | MnO, CO <sub>2</sub> | CaO, CO <sub>2</sub> | MgO, CO <sub>2</sub> | X <sup>1)</sup> | Summe   |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------|---------|
| 43.05                | 28.50                | 5.10                 | 2.05                 | 2.10                 | 19.20           | 100.00. |

<sup>1)</sup> Thon.

**Plumbocalcit.** H. Höfer (6) beschreibt Plumbocalcit von Bleiberg, Kärnthen. Das Mineral findet sich in bis 4 mm grossen Rhomboëdern (A.), die mit einem seidenglänzenden Ueberzug (B.) bedeckt sind, auf einem gelblichen krystallinischen Kalke (C.). Die Analysen sind von R. Schöffel ausgeführt.

(1) Jahrb. Min. 1871, 620. — (2) Am. Chemist [2] 2, 8. — (3) Min. Mitth. 1871, 55. — (4) Ann. min. [6] 20, 30. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1224. — (6) Im Ausz. Jahrb. Min. 1871, 80.

|      | CaCO <sub>3</sub> | PbCO <sub>3</sub> | ZnCO <sub>3</sub> | Summe | Spec. Gew. |
|------|-------------------|-------------------|-------------------|-------|------------|
| A.   | 75.85             | 28.75             | —                 | 99.60 | —          |
| B.   | 85.84             | 14.18             | —                 | 99.97 | 2.92       |
| C a. | 94.18             | 4.88              | 0.94              | 99.95 | 2.881      |
| b.   | 87.88             | 9.12              | 2.76              | 99.74 | —          |
| c.   | 95.02             | 2.42              | 2.47              | 99.91 | —          |

Nach F. v. Kobell (1) kommt Bismutit in S. João di Bismutit.  
Madureira bei Ant. Dias abaira, Brasilien, in grünlichen  
Stückchen, unter denen sich prismatische, vielleicht pseudo-  
morphe Krystalle finden, mit Joseit (Tellurwismuth) vor.  
Spec. Gew. = 5.66. H. Höfer (2) beschreibt dasselbe  
Mineral aus Kärnthen.

A. Cossa (3) fand eine Zinkblüthe, welche in Be- Wasser-  
haltige  
Carbonate.  
Zinkblüthe.  
gleitung von Zinkspath zu Auronzo, Lombardei, vorkommt,  
zusammengesetzt aus :

| CO <sub>2</sub> | ZnO    | HO     | Summe  |
|-----------------|--------|--------|--------|
| 14.546          | 78.210 | 11.882 | 99.588 |

und giebt ihr die Formel  $4\text{ZnO}, 3\text{CO}_2 + 3\text{HO}$ .

A. Schrauf (4) liefert eine umfassende krystallogra- Kupferlasur.  
phische Monographie der Kupferlasur von Chessy, Ner-  
tschinsk (5), Wassenach am Laacher See, Adelaide (Austra-  
lien) und Aroa (Venezuela). Er macht auf die Möglichkeit  
aufmerksam, den Epidotkrystallen eine Stellung und Deu-  
tung zu geben, daß zwischen ihnen und denen der Kupfer-  
lasur Isomorphie besteht. Ferner bespricht Er die para-  
genetischen Verhältnisse der Kupferlasurvorkommnisse,  
namentlich desjenigen von Chessy. Im Tiefsten liegt  
Aphanit mit Kupferkies; gegen den überlagernden Bunt-

(1) Münch. Acad. Ber. 1871, 167; Jahrb. Min. 1871, 938. — (2) Jahrb.  
Min. 1871, 59. — (3) Gazz. chim. ital. 1871, 43; Deutsch. ch. Ges. Ber.  
1871, 412; aus Atti della Reale Accad. delle Scienze di Torino in Jahrb.  
Min. 1871, 412. — (4) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 64, 123; Jahrb.  
Min. 1872, 92 u. 93. — (5) Mit der Richtigstellung dieses neuerdings  
angesweiferten Fundorts aus historischen und paragenetischen Gründen  
beschäftigt sich eine Abhandlung desselben Verfassers in Min. Mitth.  
1871, 18.

sandstein hin zersetzt sich der Aphanit und führt Kupferglanz und Melaconit theils mit noch unzersetztem Kupferkies, theils mit Eisenkies gemengt. An den Buntsandstein ist Rothkupfererz gebunden, in den Klüften zu Malachit und Lasur umgewandelt. Am Ausgehenden fand sich der eiserne Hut.

Hydromag-  
nesit.

G. Tschermak (1) beschreibt Hydromagnesit von Kraubat, Steiermark. Das Mineral kommt in feinen Krystallnadeln, in halbkugeligen Aggregaten und derb, theilweise mit Serpentin gemengt, vor. Der Prismenwinkel bestimmte sich zu  $87^\circ$ , scheint aber, entgegen Dana's Annahme, der ein monoklines System voraussetzte, einem rhombischen Prisma anzugehören. Die Nadeln sind mitunter mit einem Häutchen überzogen, das wohl den Beginn einer auch an den Aggregaten zu beobachtenden Umwandlung zu Serpentin signalisirt. Die Analyse ergab :

| CO <sub>2</sub> | MgO   | HO    | X <sup>1)</sup> | Summe   |
|-----------------|-------|-------|-----------------|---------|
| 35.71           | 44.02 | 19.74 | 0.99            | 100.46. |

<sup>1)</sup> Rückstand.

Borate.  
Boracit.

B. Schultze (2) fand makroskopische Boracitkrystalle in Stalsfurt, die in kleinen Gruppen und Drusen vorkommen und  $\frac{O}{2} \cdot \infty O \infty \cdot \infty O$ , selten  $-\frac{O}{2}$  und  $-\frac{2O2}{2}$ , bisweilen  $\infty O \infty$  vorwaltend, zeigen. Härte = 7, spec. Gew. = 2.90 bis 2.92. *Stalsfurtit* hält Schultze für mikrokrySTALLINISCHEN Boracit.

Winkworthit  
(Silicoboro-  
calcit).

Winkworthit nennt How (3) ein Mineral, das sich in farblosen durchsichtigen Knollen bis Nufsgröfse im Gyps von Winkworth, County Hants, Neuschottland findet. Die Werthe der beiden Analysen schwanken zwischen den Formeln  $11 \text{ CaO}, \text{SiO}_2, 9 \text{ SO}_3, 3 \text{ BO}_3, 20 \text{ HO}$  und  $11 \text{ CaO}, \text{SiO}_2, 8 \text{ SO}_3, 4 \text{ BO}_3, 20 \text{ HO}$ .

(1) Min. Mitth. 1871, 113. — (2) Jahrb. Min. 1871, 844. — (3) Phil. Mag. [4] 41, 270; Jahrb. Min. 1871, 754; Sill. Am. J. [3] 2, 150.

|    | CaO   | SO <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | BO <sub>3</sub> <sup>1)</sup> | HO    | Summe |
|----|-------|-----------------|------------------|-------------------------------|-------|-------|
| 1. | 31.66 | 36.10           | 8.81             | 10.13                         | 18.80 | 100   |
| 2. | 31.14 | 31.51           | 4.98             | 14.37                         | 18.00 | 100.  |

<sup>1)</sup> Durch Verlust bestimmt.

Wir anticipiren hierzu die Bemerkung A. Kenn-  
gott's (1), der rechnerisch beweist, daß Gemenge von  
*Silicoborocalcit* und *Gyps* vorliegen, und zwar in 1. 77.87  
Proc., in 2. 67.75 Proc. Gyps.

Ueber Kalinatronsulfat und Kupfersulfate als Producte  
der Fumarolenthätigkeit vergleiche Geologie.

Wasser-  
freie  
Sulfate.

A. Schrauf (2) beschreibt eine Reihe neuer Flächen  
am Schwerspath von Příbram und hemimorph (3) ent-  
wickelte Krystalle von Felsöbánya, J. Strüver (4) for-  
menreiche Krystalle mit zahlreichen Pyramiden von Vialas  
bei Villefort (Dép. Lozère).

Schwerspath.

G. Rose (5) weist an einer Reihe von Anhydrit-Vor-  
kommen die secundäre Natur dieses Minerals und die  
Wahrscheinlichkeit der Präexistenz von Gyps nach. Eine  
Wiederholung der Hoppe-Seyler'schen Versuche (6)  
führte ihn zu der Wahrnehmung, daß Erhitzen bei 100°  
in der offenen Schale schon Gypsblättchen mit Kochsalz-  
lösung gekocht in Anhydrit umwandle, daß Gypspulver  
und selbst eine mit gleicher Menge einer concentrirten  
Kochsalzlösung gekochte concentrirte Gypslösung pris-  
matische Anhydritkrystalle liefere. Gleichzeitig beschreibt  
Er über zollgroße Pseudomorphosen von Anhydrit von  
Sulz am Neckar, welche *deutliche Gypsformen* zeigen. —  
F. Hessenberg (7) liefert eine krystallographische Mono-  
graphie des Anhydrits. Er bedient sich dabei einer Auf-  
stellung der Formen, die sich mit der von Naumann  
adoptirten wie folgt vergleicht :

Anhydrit.

(1) Jahrb. Min. 1872, 300. — (2) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 64,  
(199. — (3) Vgl. die Unters. von Reufs, Jahresber. f. 1869, 1238. —  
4) Aus Note mineralogiche im Jahrb. Min. 1871, 758. — (5) Berl. Acad.  
Ber. 1871, 368; Jahrb. Min. 1871, 934. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1866,  
164. — (7) Aus „Mineralogische Notizen“ in Jahrb. Min. 1871, 510.

Anhydrit.

Hessenberg  $0P \quad \infty \bar{P} \infty . \infty \check{P} \infty \quad \check{P} \infty . \bar{P} \infty . P$   
 Naumann  $\infty \check{P} \infty \quad 0P \quad \infty \bar{P} \infty . \quad \infty P . \quad \check{P} \infty . P .$

Nach Seinen Untersuchungen wird die basische Spaltungsfläche aller Anhydrite aus *sedimentären* Formationen nach dem Glühen perlmutterglänzend, nur der von K. v. Fritsch in Einschlüssen eines Lavenstroms auf Santorin entdeckte zeigt die Erscheinung nicht. Daß künstliche Erhitzung hier keine Reaction eintreten läßt, ist erklärlich, da die Krystalle schon einem natürlichen Glühungsprocesse unterlegen sind; daß aber dieser keine ähnliche Wirkung bereits hervorgebracht hat, beweist, daß die betreffenden Anhydrite auf anderem Wege gebildet wurden, als die der Sedimentformationen. Die Achsenverhältnisse wurden aus zahlreichen Messungen abgeleitet zu  $a : \bar{b} : \check{c} = 1 : 0.999203 : 0.8925342$ , außerdem an den Krystallen von Santorin ein neues Zwillingsgesetz entdeckt, nach welchem  $\frac{1}{2} \check{P} \infty$  als Zwillingssebene auftritt.

Wasser-  
haltige  
Sulfate.  
Gyps.

F. Scharff (1) bespricht die krystallogenetischen Verhältnisse des Gypses, besonders den Aufbau der linsenförmigen, der gebogenen und geknickten Krystalle. — Gypszwillinge von Shotover Hill bei Oxford und drei neue Flächen an einem Krystall vom Harz beschreibt A. Schrauf (2). — F. Hessenberg (3) schildert die theils linsenförmigen, theils tafelartigen Gypskrystalle von Wasenweiler am Kaiserstuhl. An neuen Flächen wurden an den stets als Zwillinge nach dem sogenannten Pariser Gesetze entwickelten Krystallen —  $\frac{1}{3} P \infty$  und  $\frac{3}{4} P \frac{3}{2}$  entdeckt. Achsenverhältnisse und Neigungswinkel bestimmten sich wie folgt: Hauptachse : Klinod. : Orthod. =  $0.60306128 : 1 : 1.450967$ .

Kieserit.

Ein von A. Simony im Hallstatter Salzlager aufgefundenes Mineral bestimmte G. Tschermak (4) als Kie-

(1) Aus den Abhandl. d. Senckenberg'schen Ges. in Jahrb. Min. 1871, 881. — (2) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 68, § 157. — (3) „Mineralogische Notizen“ in Jahrb. Min. 1871, 512. — (4) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 68, 314; Jahrb. Min. 1871, 758.

serit. Dasselbe tritt in grobkörnigen gelblichen Massen auf, in deren Drusenräumen sich die monoklinen Krystalle ausgebildet haben.  $a : b : c = 0.91474 : 1 : 1.7445$ ;  $\angle ac = 88^{\circ}53'$ . Der Habitus der Krystalle erinnert an Lazulith und wird durch  $-P$  und  $+P$ , untergeordnet  $\pm \frac{1}{3}P$ ,  $-P\infty$  und  $P\infty$  bestimmt. Härte über 3. Die Analyse ergab :

Kieserit.

| SO <sub>3</sub> | MgO   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | HO    | Summe  | Spec. Gew. |
|-----------------|-------|--------------------------------|-------|--------|------------|
| 57.92           | 29.09 | 0.25                           | 18.40 | 100.66 | 2.569.     |

Das gleiche Vorkommen (A.) analysirte H. Wieser (1). Unter B. sind die von der Formel  $MgSO_4 + HO$  geforderten Werthe beigefügt :

|          | SO <sub>3</sub> | MgO  | FeO  | NaO  | Cl    | HO     | Summe  | Spec. Gew. |
|----------|-----------------|------|------|------|-------|--------|--------|------------|
| a. 57.87 | 29.89           | 0.05 | 0.05 | 0.06 | 18.24 | 100.16 | 2.5645 |            |
| b. 57.97 | 28.99           | —    | —    | —    | 18.04 | 100    | —      |            |

A. Frenzel (2) fand in einem Bittersalze, das sich während des Winters auf Stein- und Lehmziegeln auf Himmelfahrt-Fundgrube 334 m unter Tage gebildet hatte :

Bittersalz.

| MgO   | SO <sub>3</sub> | HO    | Summe  |
|-------|-----------------|-------|--------|
| 16.58 | 82.62           | 50.81 | 99.96. |

Von einem Salz, das sich in Staßfurt im Hangenden der Carnallite vorfindet, lieferten Daude (3), C. Zincken (4) und Paul (5) Analysen, die der Formel  $NaSO_4 + MgSO_4 + 4HO$  entsprechen :

Bisalt  
(Simonyit).

|         | NaO   | MgO   | SO <sub>3</sub> | HO    | Summe  | Spec. Gew. |
|---------|-------|-------|-----------------|-------|--------|------------|
| Daude   | 18.24 | 12.64 | 47.69           | 21.66 | 100.23 | 2.28       |
| Zincken | 18.50 | 11.96 | 47.97           | 21.44 | 99.87  | 2.228      |
| Paul    | 18.55 | 11.97 | 48.14           | 21.60 | 100.26 | —          |
| Formel  | 18.56 | 11.98 | 47.90           | 21.56 | 100    | —          |

P. Groth und C. Hintze (5) untersuchten die Substanz krystallographisch und optisch. Die flächenreichen

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 130; Jahrb. Min. 1871, 642. —  
 (2) Jahrb. Min. 1871, 921. — (3) Jahrb. Min. 1871, 856. — (4) Berg-  
 u. hütt. Zeit. 30, 267; Jahrb. Min. 1871, 888. — (5) Zeitschr. geol.  
 Ges. 23, 670; Jahrb. Min. 1872, 528.



Blödit  
(Simonyit).

monoklinen Krystalle zeigen 21 Formen, unter denen  $\infty P. 0 P.$  —  $P. P \infty$  den kurz prismatischen Typus bestimmen. Als Achsenverhältniß ergab sich Klinodiagonale zu Orthodiagonale zu Hauptachse =  $a : b : c = 1.34939 : 1 : 0.67047$ ;  $ac = 79^\circ 21.7'$ . Auf sehr nahe Werthe führten auch die Untersuchungen G. v. Rath's (1). Unzweifelhaft ist das Salz mit G. Tschermak's Simonyit (2) identisch. P. Groth spricht sich aber gegen die Selbstständigkeit dieser Species aus, da der Wasserverlust beim Erhitzen der Tschermak'schen Annahme einer Ueberführung des Simonyits zu Löweit nicht entspricht. Es verlor das Stassfurter Salz bei  $100^\circ$  8.71, bei einem zweiten Versuche 8.88 Proc. HO, während die durch Tschermak's Formel geforderten  $\frac{3}{8}HO$  nur 8.08 Proc. betragen. Ferner gingen bei  $150^\circ$  im Ganzen 10.12 Proc. verloren, während der Löweit sein Wasser erst in Glühhitze verliert. Allerdings stehen diesen Groth'schen Experimenten andere von E. Reichardt (3) und G. vom Rath (4) entgegen, welche abweichende Resultate liefern, *ohne aber ihrerseits die Tschermak'sche Annahme zu stützen*. Nach Ersterem verliert das Stassfurter Salz bei  $100^\circ$  gar kein HO; erst bei  $140^\circ$  entweichen Dämpfe, bei  $160^\circ$  gehen 11.92 Proc., bei 180 bis  $190^\circ$  17.00, der Rest beim Glühen verloren. Nach vom Rath entweichen zwischen 100 und  $120^\circ$  10.05 Proc., zwischen 120 und  $300^\circ$  10.09 Proc. Der letzte Rest (1.16 Proc.) verschwand erst beim Schmelzen. Groth adoptirt für das Salz vorläufig den Namen Blödit.

Linarit,  
Caledonit.

H. Höfer (5) beschreibt Linarit vom Hüttenberg, Kärnthen. — A. Schrauf (6) publicirt zahlreiche Messungen an Caledonit- und Linaritkrystallen von Rezbánya. Danach ist Caledonit nicht rhombisch, sondern monokli-

(1) Pogg. Ann. 144, 586. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1241. — (3) Jahrb. Min. 1871, 856. — (4) Pogg. Ann. 144, 586. — (5) Jahrb. Min. 1871, 59. — (6) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 64, 172.

nisch, während Linarit bei entsprechender Stellung durch eine theilweise, auf zwei Zonen beschränkte Isomorphie mit Kupferlasur verknüpft ist, ähnlich wie sich die chemischen Formeln beider Substanzen so gruppieren lassen, daß ihnen ein Bestandtheil gemeinschaftlich ist :



Perceval (1) beschreibt ein Vorkommen des Aluminits (Websterits) von Brighton, England. Das in Kreide auftretende Mineral wird von Thon mit Knollen von Brauneisenstein, Feuerstein und Gyps überdeckt und bildet theils Knollen, theils ein feines Pulver, aus mikroskopischen Krystallen zusammengesetzt. Aluminit  
(Websterit).

In den Opalgruben von Czerventza, Ungarn, sammelte H. Wolf (2) einen Schlamm, der nach der Meinung der Arbeiter in Bezug zur Opalbildung stehen soll. Aus der dickflüssigen braungelben Masse ließen sich neben Eisenvitriol und organischer Substanz 0.5 Proc.  $\text{SiO}_2$  extrahieren. Der Rückstand enthielt nach J. Stingl : Schlamm aus  
Opalgruben.

|                  | $\text{SiO}_2$ <sup>1)</sup> | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{SO}_3$ | $\text{PO}_5$ | $\text{NaO}$ | $\text{HO}$ | $\text{C}^2)$ | $\text{N}^2)$ | Summe   |
|------------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------|---------------|--------------|-------------|---------------|---------------|---------|
| In HCl unlöslich | 6.40                         | 1.05                    | 0.72                    | —             | —             | —            | 12.30       | 2.10          | 0.50          | 100.92. |
| „ „ löslich      | —                            | —                       | 51.78                   | 22.27         | 0.77          | 3.08         |             |               |               |         |

<sup>1)</sup> Amorph. <sup>2)</sup> Der organischen Substanz entstammt, während der entsprechende H als Wasser bestimmt ward.

G. Tschermak (3) und F. Fötterle (4) vervollständigen die von K. v. Hauer (5) gegebene Beschreibung des Kainits von Kalusz. Der Erstere zeigt die krystallographische Uebereinstimmung mit dem von Stassfurt (6) und giebt die Analyse A. Als Ursache der Differenz zwi- Sulfate  
mit  
Chloriden.  
Kainit.

(1) Aus Geol. Mag. in Jahrb. Min. 1871, 641. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 78; Jahrb. Min. 1871, 417 (hier mit Druckfehlern). — (3) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 83, 811. — (4) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 65. — (5) Jahresber. f. 1870, 1881. — (6) Jahresber. f. 1869, 1240.

schen diesen Werthen und denen der Formel  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{HO}$  (B.) namentlich hinsichtlich des Wassergehalts wird die Beimengung von Kieserit aufgefunden, die sich auch im Kainit von Staßfurt nachweisen läßt :

|    | $\text{SO}_3$ | Cl    | K     | Na   | MgO   | HO    | Summe  |
|----|---------------|-------|-------|------|-------|-------|--------|
| A. | 32.34         | 14.56 | 15.66 | 0.08 | 16.75 | 20.73 | 100.07 |
| B. | 32.18         | 14.28 | 15.73 | —    | 16.09 | 21.72 | 100.   |

Chloride.  
Salmiak.

A. Kenn gott (1) beschreibt Salmiak in Krystallen bis 3 mm Gröfse der Combination  $\infty O \cdot 2 O 2$ . von der Vesuveruption des Jahres 1869.

Sylvia.

Am Sylvia von Kalusz, Galizien, beobachtete G. Tschermak (2) aufer  $\infty O \infty$  und  $O$  noch  $\infty O n$  (zwei Varietäten),  $m O m$  (sechs),  $m O$  (eins) und  $m O n$  (fünf). Die gelegentlich blaue Färbung rührt von eingeschlossenen Steinsalzkristallen her.

Steinsalz.

F. v. Kobell (3) unterwarf die von Ihm früher beschriebenen Steinsalzkristalle von anscheinend rhomboëdrischem Typus (4) der Analyse, um zu entdecken, ob etwa eine besondere Beimengung die Ursache der auffallenden Form sein könnte, fand aber aufer Spuren von KCl keine fremden Bestandtheile.

A. Simony (5) beschreibt die Mineralvorkommnisse des Hallstatter Salzberges : Steinsalz, kohlen. Natron, Mirabilit, Gyps, Kieserit, Simonyit und Blödit. Das Steinsalz kommt krystallisirt (in mehreren Formen, darunter ein flaches  $\infty O n$ ) vor, auch als sogenanntes „Kropfsalz“ in den rhomboëderähnlichen Würfeln. Für die Entstehung der letzteren durch Druck scheint der Umstand zu sprechen, daß sie oft nach Entfernung der schützenden Salzthondecke nach Art der Bologneser Gläschen in Stückchen zerfallen. Sehr selten ist dendritisches Steinsalz („saures Haarsalz“

(1) Züricher Vierteljahresschr. 15, 379; Jahrb. Min. 1871, 405. —  
 (2) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 63, 305; Jahrb. Min. 1871, 758. —  
 (3) Münch. Acad. Ber. 1871, 169; Jahrb. Min. 1871, 641. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1033. — (5) Min. Mitth. 1871, 58.

der Bergleute), häufiger Salztropfstein in Federkielstärke bis zwei Fuß Länge. Die Stalactiten nehmen wöchentlich um etwa einen Zoll zu und bilden sich unter einem mit Kalkstein verstopften Durchbruch. Steinsalz.

Ueber Eisenglanz als Einschluss im Steinsalze siehe unter Eisenglanz.

Ueber das Vorkommen des Steinsalzes zu Cardona, Spanien, giebt ein französischer Consularbericht Aufschluss (1).

Nach E. P. Bérard (2) bezeichnet man in den an das Mittelmeer anstossenden Departements unter dem Namen *Salant* eine dünne Salzincrustation, die bald unfruchtbare Felder vollkommen überzieht, bald einzelne Flecken mitten im fruchtbaren Lande bildet. Sie bestehen wesentlich aus Chlornatrium mit 6 bis 10 Proc.  $\text{CaSO}_4$  gemengt. Die Analyse der Erden, auf denen sie entstehen, gab in 100 Theilen : 1. von der Oberfläche; 2. 30 cm tief; 3. von einem Salanfleck mitten im cultivirten Lande, das dicht daneben nur 0.0002 der Salze enthielt. Die Proben stammen von Agde, Dép. Hérault :

|    | $\text{NaCl}$ | $\text{CaSO}_4$ | $\text{MgSO}_4$ |
|----|---------------|-----------------|-----------------|
| 1. | 6.168         | 0.176           | 0.228           |
| 2. | 0.761         | 0.051           | 0.129           |
| 3. | 0.845         | —               | 0.300.          |

A. Kennigott (3) beschreibt einen am 30. August 1870 an der Lucendrobrücke bei Flüelen niedergefallenen Salzhagel. Die Körner sind bis  $\frac{3}{4}$  g schwere hexaëdrische Krystalle und Krystallfragmente von Chlornatrium, dem nordafrikanischen Steppensalze vollkommen gleich.

Derselbe (4) macht darauf aufmerksam, dass wenn man in den Silvestri'schen Analysen (5) der auf Lava des Aetna vorkommenden Efflorescenzen das kohlensaure Chlor-  
natrium-  
hydrat.

(1) Ann. min. [6] 20, 664. — (2) Compt. rend. 73, 1155. —

(3) Zürich. Vierteljahrschr. 15, 377; Jahrb. Min. 1871, 299. —

(4) Jahrb. Min. 1871, 500. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1274.

Natron als Soda, das schwefels. Natron als Glaubersalz berechnet, nicht der gesammte Gehalt an Wasser von diesen Salzen beansprucht wird, so daß als dritter Gemengtheil ein Chlornatriumhydrat vorzuliegen scheint, oder wie in der Analyse 3. ein Gemisch von NaCl und NaCl, HO.

## Atacamit.

Ueber die Krystalle des Atacamits von Australien berichten V. v. Zepharovich (1) und, Ersteren theilweise berichtigend, C. Klein (2) im Anschlusse an eine frühere Notiz (3). Als neue Flächen führen auf v. Zepharovich:  $3P$ ,  $3P^{3/2}$ ,  $\infty P^{6/5}$ ,  $\infty P^{3/2}$ ,  $^{10/9}P\infty$ , C. Klein:  $3P\infty$ . Eine Analyse liefert Rising:

| CuO   | Cu    | Cl    | HO    | Summe  | Spec. Gew. |
|-------|-------|-------|-------|--------|------------|
| 56.45 | 14.72 | 16.47 | 12.82 | 100.46 | 3.761.     |

Nach v. Zepharovich ist das spec. Gew. = 3.898. Der genauere Fundort der fraglichen Krystalle ist die Cornwallgrube, District Burráburra, nördlich von Adelaide bei Wakaroo in Südastralien.

Fluoride.  
Ralstonit.

Ralstonit nennt G. J. Brush (4) ein neues Mineral von Arksut Fjord. Es krystallisirt in Octaëdern (mitunter  $\infty O$  ganz untergeordnet), besitzt Glasglanz, ist farblos und besteht neben HO aus Fl und Al, nebst Spuren von Na und Ca. Härte über 4.5, spec. Gew. = 2.4. Es scheint demnach dem rhombisch krystallisirenden *Fluellit* chemisch nahe zu stehen.

Organoide.  
Whewellit.

E. E. Schmid (5) corrigirt nach neuen Messungen die von Ihm für die Krystalle des künstlich dargestellten *Kalkoxalats* angegebenen Winkel, welche mit denen des Whewellits (6) nahe genug übereinstimmen.

(1) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 53, 7; Jahrb. Min. 1871, 514; Verh. geol. Reichsanst. 1871, 137. — (2) Jahrb. Min. 1871, 495. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1247. — (4) Sill. Am. J. [2] 2, 50; Jahrb. Min. 1872, 95. — (5) Pogg. Ann. 142, 111. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1856, 450; f. 1857, 289.

J. Niedzwiedzki (1) fand **Trinkerit** (2) in flachen Trinkerit.  
Knollen, die zu Gams bei Hieflau, Steyermark, in einem  
mit Kohle imprägnirten Mergel eingelagert sind. Die von  
H. Hlasiwetz unternommene Analyse ergab :

| C    | H    | S   | O   | Summe | Spec. Gew. |
|------|------|-----|-----|-------|------------|
| 81.9 | 10.9 | 4.1 | 3.1 | 100.0 | 1.082.     |

Ein zwischen Retinit und Trinkerit stehendes Harz  
aus der Braunkohle von Ajka im Bakonyer Wald, Vesz-  
primer Comitát, besteht nach H. Hlasiwetz (3) aus :

| C     | H     | S    | O    | Summe |
|-------|-------|------|------|-------|
| 81.59 | 10.20 | 1.87 | 6.34 | 100.  |

Unter dem Namen **Rosthornit** beschreibt H. Höfer (4) Rosthornit.  
ein neues Harz aus der eocänen Kohle vom Sonnberge  
bei Althofen unweit Klagenfurt. Dasselbe tritt in Linsen  
von ein Zoll Dicke bis zu sechs Zoll Durchmesser auf, ist  
braun mit granatrothem Schimmer, in Splittern weingelb.  
Spec. Gew. = 1.076. Es schmilzt bei 96°, stößt zwischen  
215 und 225° weisse Dämpfe aus. Bei höherer Temperatur  
wird die Masse dunkelpurpurroth, dünnflüssig und giebt  
übelriechende Gase, doch keine Bernsteinsäure ab. Ob-  
gleich die umgebende Kohle schwefelhaltig ist, reagirt es  
nicht auf S. Die Resultate der von J. Mitteregger  
ausgeführten Analysen (A. und B.) sind mit den durch die  
Formel  $C_{24}H_{40}O$  geforderten Werthen (C.) zusamme-  
gestellt :

|    | C     | H     | O     |
|----|-------|-------|-------|
| A. | 84.74 | 11.11 | 4.15  |
| B. | 84.10 | 10.90 | 5.00  |
| C. | 83.72 | 11.63 | 4.65. |

G. Tschermak (5) berichtet über einen fluores- Bernstein.  
cirenden Bernstein, gefunden an der Mündung des Simeto  
bei Catania.—H. R. Göppert (6) referirt über die schlesi-

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 181; Jahrb. Min. 1871, 641. —  
(2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1882. — (3) Verh. geol. Reichsanst. 1871,  
191. — (4) Jahrb. Min. 1871, 561. — (5) Min. Mitth. 1871, 58. —  
(6) Jahrb. Min. 1871, 541.

**Bernstein.** schen Fundorte des Bernsteins. Dieselben liegen meist im Diluvium, einige aber auch im obersten Miocän.

H. Spirgatis (1) untersuchte ein vom Grunde der Ostsee bei Brüsterort stammendes fossiles Harz, sogenannten unreifen Bernstein, von dem es sich aber durch jegliche Abwesenheit der Bernsteinsäure wesentlich unterscheidet, während es mehrere Eigenschaften mit Krantzit (2) theilt. Das Harz ist geruchlos, lichtgelb oder grünlich, fast durchsichtig, von einer dünnen undurchsichtigen Rinde umschlossen. Erhitzt verbrennt es mit stark leuchtender rufsender Farbe unter Hinterlassung von 0·33 Proc. Asche. Bei 100° färbt es sich dunkler und schmilzt über 300°. Spec. Gew. = 0·934. Spirgatis fand die Mengen A, während die Formel  $C_{40}H_{68}O$  die Werthe B. beansprucht:

|    | C     | H     | O        |
|----|-------|-------|----------|
| A. | 86·02 | 10·98 | n. best. |
| B. | 86·02 | 11·11 | 2·87.    |

**Asphalt.** A. von Strombeck (3) beschreibt das bauwürdige Asphaltgestein von Wintjenberg bei Holzen am Hilse, Braunschweig, namentlich in geologischer Hinsicht, und kommt zu dem Resultate, daß dasselbe dem unteren Gliede des Portland angehört, seinen Asphaltgehalt aber einer späteren Imprägnation von oben, vermuthlich von einer Zersetzung der Wealdenkohle herstammend, verdankt. — Der Ursprung des Asphaltes im Allgemeinen war Gegenstand einer sehr lebhaften Debatte auf der Versammlung der schweizerischen Gesellschaft zu Einsiedeln (4).

**Petroleum.** Um Seine Behauptung zu stützen, das Petroleum entstamme gewissen silurischen Kalken, untersuchte T. St. Hunt (5) den ölführenden Kalk von Chicago auf seinen

(1) N. Rep. Pharm. 20, 821; Münch. Acad. Ber. 1871, 172. —

(2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 820. — (3) Zeitschr. geol. Ges. 23, 277; Jahrb. Min. 1871, 772. — (4) Nach dem betreffenden Protokolle im Jahrb. Min. 1871, 425. — (5) Sill. Am. J. [3] 1, 420; Am. Chemist [2] 2, 27.

procentlichen Gehalt an Petroleum. Die Probe, ein Dolomit mit 54·6 Proc.  $\text{CaCO}_3$ , wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, der Rückstand mit Aether behandelt, wobei 0·40 Proc. zurückblieben, darunter 0·13 flüchtig, der Rest Silicat. Die ätherische Lösung ergab nach dem Verdampfen im Mittel 1·537 Proc. bei  $100^\circ$  vom spec. Gew. 0·935 bei  $16^\circ$ . Aus diesen Daten berechnet Hunt einen Gehalt von 4·26 Volumprocenten Petroleum im betreffenden Kalke, oder, da die Mächtigkeit des letzteren 35 bis 40' beträgt, pro Quadratmeile c.  $7\frac{3}{4}$  Millionen Barrels (c. 490 Millionen l pro qkm). Da Pensylvanien in den letzten zehn Jahren c. 28 Millionen Barrels Petroleum gewonnen, so würden 4 Quadratmeilen (c. 10 qkm) Gestein hinreichen, diese Menge zu produciren. Petroleum.

E. Heurteau (1) publicirt eine Arbeit über das Vorkommen des Petroleums in Galizien, welche F. Foetterle (2) bespricht und kritisirt. Vital (3) berichtet nach englischen Quellen über das Petroleum in Pandschab, Nordindien.

Nach A. Schrauf (4) zeigt der Pyrrhit von S. Miguel deutliche Octaëderflächen. Härte = 5·5. Als charakteristische Löthrohrreaction, namentlich zum Unterschied von Pyrochlor, wird angegeben, daß bei Pyrrhit die Phosphorsalzperle in der Oxydationsflamme sowohl heiß als kalt völlig klar und ungefärbt ist, während die des Pyrochlors heiß gelb ist und erst beim Erkalten farblos wird. Gleichzeitig macht Schrauf auf die Aehnlichkeit in der Mineralien-Association der Sanidinbomben verglichen mit Zirkonsyenit und Miascit aufmerksam. Unbekannte Mineralien.  
Pyrrhit.

Derselbe (5) untersuchte den Azorit von S. Miguel. Azorit.

(1) Ann. min. [6] 19, 197. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 356; Jahrb. Min. 1872, 760. — (3) Ann. min. [6] 20, 318. — (4) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 63, 187; Jahrb. Min. 1871, 754. — (5) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 63, 187; Jahrb. Min. 1871, 754.



Als neue Form beschreibt Er  $3P_{\infty}$  und zeigt die nahe Verwandtschaft in krystallographischer Hinsicht mit Zirkon; nur bleibt die Härte des Azorits (5 bis 6) hinter der des Zirkons zurück.

Pseudomor-  
phosen.

H. Rosenbusch (1) beschreibt das Vorkommen von *Martit* von S. Joao d'Ypanema, Brasilien. Die auf secundärer Lagerstätte auftretenden Massen von Rotheisenstein zeigen sowohl im Großen durch ihre Blätterdurchgänge als auch an den kleinen oft nur theilweise umgewandelten Krystallen in Hohlräumen ihre Abstammung von *Magnet-eisen*. Beobachtet wurden Octaëder, Zwillinge und wiederholte Zwillingsbildung.

Gewisse Einschlüsse im Schweitzerit vom Feegletscher, Schweiz, sind nach R. v. Drasche (2) Pseudomorphosen von *Schweitzerit* nach *Olivin*.

Pseudomorphosen von *Quarz* und *Kupfer* nach *Lau-montit* beschreibt R. Pumpelly (3), A. Pichler (4) solche nach *Granat*, *Disthen* und *Steinsalz* aus Tirol.

J. Strüver (5) fand Pseudomorphosen von *Eisenspath* nach *Kalkspath* in Brozzo. Auf Eisenkieskrystallen sitzen Kalkspathskalenoëder, Bitterspath ( $R.4R$ ) und Mesitil-linsen auf. Während der letztgenannte unverändert ist, zeigt der Bitterspath den Beginn der Umwandlung zu Eisenspath, bei noch erhaltenen Kernen. Der Kalkspath ist dagegen beinahe vollkommen umgewandelt, wie die Analyse zeigt:

| $FeCO_3$ | $MgCO_3$ | $CaCO_3$ | Summe   |
|----------|----------|----------|---------|
| 94.80    | 8.04     | 2.68     | 100.02. |

Ueber *Anhydritpseudomorphosen* nach *Gyps* siehe oben (6).

(1) Im *Ausa. Jahrb. Min.* 1871, 78. — (2) *Min. Mitth.* 1871, 57. — (3) Vgl. diesen *Jahresber.* S. 1132. — (4) *Jahrb. Min.* 1871, 54. — (5) Nach Note mineralogiche in *Jahrb. Min.* 1871, 883. — (6) Vgl. diesen *Jahresber.* S. 1179.

C. Etti (1) benennt ein in den Phosphoriteinlagerungen des Grünsandes in der Bukowina (2) vorkommendes fossiles Holz *Pinus Petrinoi*. Als Hauptbestandtheil der versteinernen Masse ergab die Analyse *Apatit*:

|                 |                 |      |                 |                 |                 |                                |                                |                  |                 |       |
|-----------------|-----------------|------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|-------|
| 3 CaO,          | PO <sub>3</sub> | CaF  | CaO,            | MgO,            | CaO,            | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | X <sup>1)</sup> | HO    |
| PO <sub>3</sub> |                 |      | CO <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | SO <sub>2</sub> |                                |                                |                  |                 |       |
| 67.46           | 2.26            | 9.88 | 13.56           | 0.96            | 3.26            | 0.26                           | 0.05                           | 0.04             | 2.99            | 0.44. |

<sup>1)</sup> Organische Substanz.

Summe = 100.61, spec. Gew. bei 17.5° = 2.987.

*Koprolithen*, als Geschiebe auf der Insel Wollin gefunden, enthalten nach Preufsner (3) 43.72 Proc. phosphors. Kalk.

S. P. Sharples (4) verglich die Zusammensetzung eines frischen Knochens von *Manatus* (zu den *Sirenia* s. *Cetacea herbivora* gehörig) und eines solchen, der aus dem Bette des Golfstroms zwischen Florida und Cuba in einer Tiefe von c. 200 m gewonnen ward.

1. Alter Knochen. 2. Neuer Knochen. 3. Derselbe nach Abzug der organischen Substanz.

|    | Ca <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | Fe <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | CaCO <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | X <sup>1)</sup> | Summe  | Spec. Gew. |
|----|---------------------------------|---------------------------------|-------------------|------------------|-----------------|--------|------------|
| 1. | 62.40                           | 7.60                            | 26.47             | 0.84             | 2.67            | 99.47  | 2.88       |
| 2. | 58.16                           | —                               | 4.52              | —                | 36.69           | 99.37  | 2.07       |
| 3. | 92.79                           | —                               | 7.21              | —                | —               | 100.00 | —          |

<sup>1)</sup> Wasser und organische Substanz.

T. St. Hunt (5) fand in einem Silicate, das die Glieder von Crinoidenresten in einem silurischen Kalke bei Woodstock, Neu-Braunschweig, Nordamerika, theilweise ausfüllt (5 bis 6 Proc. der Masse sind in dünner Säure unlöslich und enthalten etwa  $\frac{1}{4}$  Sand,  $\frac{3}{4}$  Silicat), die Werthe unter A.:

|    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO   | MgO  | KO   | NaO  | HO    | Summe |
|----|------------------|--------------------------------|-------|------|------|------|-------|-------|
| A. | 88.98            | 28.88                          | 18.86 | 4.25 | 1.69 | 0.48 | 6.91  | 100   |
| B. | 85.82            | 22.66                          | 21.42 | 6.98 | 1.49 | 0.67 | 11.46 | 100.  |

(1) Jahrb. geol. Reichsanst. 31, 227; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 63, 833. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 1172. — (3) Zeitschr. geol. Ges. 23, 772. — (4) Sill. Am. J. [3] 1, 168. — (5) Sill. Am. J. [3] 1, 880.

Versteine-  
rungsmittel.

Er vergleicht dasselbe mit dem von R. Hoffmann (1) analysirten Versteinerungsmittel eines böhmischen Eozoon. Der die Crinoiden neben zahlreichen Trilobiten und Mollusken einschließende Kalk ist sehr rein : er enthält nur 1·80  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 1·35  $\text{MgCO}_3$ . Unter B. ist die Analyse eines Silicats reproducirt, das nach T. St. Hunt (2) unter ganz ähnlichen Verhältnissen die Petrefacten eines Kalkes von Leangedoe (Wales) theilweise erfüllt und etwa 3 Proc. der Masse bildet.

Paragenese

J. Strüver (3) publicirt eine ausführliche Arbeit über das Vorkommen und die Paragenesis der Mineralien des als Fundstätte berühmten Alathales in Piemont.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1224. — (2) Sill. Am. J. [3] 2, 57. —  
(3) Jahrb. Min. 1871, 337; Verh. geol. Reichsanst. 1871, 316.



# Chemische Geologie.

---

S. Meunier (1) publicirt die Grundzüge einer Gesteinsclassification. Die Zahl der componirenden Mineralien giebt die Klassen, chemische Unterschiede derselben die Ordnungen und Unterordnungen; die Structur die Arten, zufällige Gemengtheile die Varietäten.

Allgemeines.  
Classification.

F. Pfaff (2) untersuchte eine Reihe von Gesteinen auf ihren Gehalt an *mechanisch eingeschlossenem Wasser*, indem Er die Proben erst einer schwachen Rothgluth aussetzte und dann in einem luftdicht mit einem Chlorcalciumapparate und einem Aspirator communicirenden Mörser zerkleinerte. Granite, Gneisse, Glimmerschiefer, Syenite, Porphyry enthalten Wasser; Laven, Obsidian und Basalt zeigten sich frei. Gleichzeitig wies derselbe *Chlornatrium* in allen diesen Gesteinen, sowie in einer Reihe Sedimente nach. — Ueber Seine Versuche zum Zwecke der Prüfung geologischer Theorien wurde oben (3) referirt.

HO und NaCl  
in Gesteinen.

F. Senft (4) giebt eine kurze Uebersicht über die Einwirkung der Humussubstanzen als Lösungsmittel ver-

Einwirkung  
von Humus-  
substanzen.

(1) Compt. rend. 72, 852; Instit. 1871, 8. — (2) Pogg. Ann. 143, 610. — (3) Vgl. diesen Jahresber. 8. 16. — (4) Zeitschr. geol. Ges. 22, 665.

schiedener Mineralien, indem Er diesen Processen eine grofse geologische Bedeutung zuschreibt.

Bildung der  
geschichteten  
Gesteine.

Daubrée (1) veröffentlicht eine umfassende Arbeit über die geschichteten Gesteine, ihre Bildungsweise, die sie bildenden Materialien und die Stoffe, die ihnen aus dem Erdinnern zugeführt worden sind.

Künstliche  
Vulkane.

F. v. Hochstetter (2) beschreibt Versuche, Eruptionen und Aufbau der Vulkane mittelst Schwefel nachzuahmen, der unter hohem Drucke überhitzter Wasserdämpfe geschmolzen worden war.

Mikroskopie.

H. Rosenbusch (3) berichtet über Methoden und Apparate zur chemischen Untersuchung mikroskopischer Schliffe.

A. v. Lasaulx (4) prüfte eine Reihe natürlicher und künstlicher Gläser, sowie Hüttenproducte mikroskopisch, zur Lösung der Frage nach den Anfängen der Krystallbildung.

Topographie.

R. Zeiller (5) veröffentlicht eine Arbeit über das *Siebengebirge* und die *Eifel*. Die von Ihm mitgetheilten Analysen sind deutschen Quellen entnommen.

A. Pichler (6) beschreibt *tiroler* Gesteine. Da der Abhandlung keine Analysen beigegeben sind, beschränken wir uns auf dieses Citat. Aus demselben Grunde sei eine geologische Beschreibung von *Santorin* von K. v. Fritsch (7) ebenfalls nur erwähnt.

Erzlager-  
stätten.

Unter den Erzlagerstätten fanden die *Cornwall's* in W. J. Henwood (8), die der *norwegischen* Thelemarkenschiefer in P. Herter (9), die *mexikanischen* in P. Laur (10)

(1) Bull. soc. géol. [2] 22, 305. — (2) Jahrb. Min. 1871, 469; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 62, 771. — (3) Jahrb. Min. 1871, 914. — (4) Pogg. Ann. 144, 142; Jahrb. Min. 1872, 320. — (5) Ann. min. [6] 19, 61. — (6) Jahrb. Min. 1871, 256. — (7) Zeitschr. geol. Ges. 22, 125; Jahrb. Min. 1871, 418. — (8) Im Auss. ans Address delivered at the spring meeting of the R. Inst. of Cornwall 1871 in Jahrb. Min. 1872, 227. — (9) Zeitschr. geol. Ges. 22, 377. — (10) Ann. min. [6] 20, 38.

Bearbeiter. — H. Credner (1) bespricht die Kohlenablagerungen und Erzlagerstätten des *Alleghany-Systems* Nord-Amerika's. — H. Y. Hind (2) schildert die an die Gneisse des Huronian und Laurentian-Systems gebundenen Golddistricte *Neu-Schottlands* und *Neu-Braunschweigs*.

F. P o s e p n ý (3) bespricht noch einmal die *Glimmgesteine* Siebenbürgens (4) und beansprucht für sie die Möglichkeit einer dreifachen Bildung: sie sind entweder 1) mechanische Frictionsgebilde der Nebengesteine, oder 2) successive Absätze von Flüssigkeiten, oder endlich 3) die Producte der Injection oder Einpressung schon vorher fertig gebildeter Sedimente. Er reiht daran eine kurze Schilderung des von Omalius d'Halloy in die Wissenschaft eingeführten, von Ihm erweiterten Begriffs der *typhonischen Gesteinsmassen*.

Gänge.

J. Roth (5) liefert eine grössere Arbeit historisch-kritischen Inhalts über die Lehre vom Metamorphismus und die Entstehung der krystallinischen Schiefer.

Metamorphismus.

In Bezug auf eine grosse Reihe Gesteinsanalysen, welche C. Kosmann (6) namentlich in Rücksicht auf die in den Felsarten in löslicher Form enthaltenen Pflanzennährstoffe anstellte, müssen wir uns wegen Raummangels auf ein blosses Citat beschränken.

Verwitterung.

H. Allemann und C. D. Nikolic (7) analysirten Dachschiefer von der mährisch-schlesischen Gränze.

Krystallinische und metamorphische Schiefer. Thonschiefer.

1. Waltersdorf bei Liebau, Mähren. 2. Eckersdorf bei Bennisch in Schlesien. 3. Mohradorf bei Wigstadt in Schlesien.

|    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | MgO  | CaO  | NaO  | KO   | HO   | Summe   |
|----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|---------|
| 1. | 58.24            | 20.47                          | 2.28                           | 4.79 | 8.12 | 0.97 | 2.10 | 2.41 | 4.11 | 98.44   |
| 2. | 56.80            | 17.16                          | 2.50                           | 6.76 | 2.90 | 1.98 | 4.82 | 3.40 | 4.24 | 99.51   |
| 3. | 55.06            | 22.55                          | 1.97                           | 5.96 | 2.92 | 1.80 | 2.17 | 3.82 | 4.35 | 100.10. |

(1) Petermann's geogr. Mitth. 1871, 41; Jahrb. Min. 1871, 429; Verh. geol. Reichsanst. 1871, 67. — (2) Lond. geol. soc. Q. J. 36, 468; Jahrb. Min. 1871, 481. — (3) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 93. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1841. — (5) Abhandl. d. Berl. Acad. 1871, physikalische Klasse, 151; Verh. geol. Reichsanst. 1871, 862. — (6) N. Arch. ph. nat. [2] 40, 153. — (7) Min. Mitth. 1871, 107.

Thonschiefer.

Elie de Beaumont (1) beschreibt die vom Mont-Cenis-Tunnel durchschnittenen Gesteine. Wir müssen uns auf eine Reproduction der von Moissenet ausgeführten Analysen von vier der Proben beschränken.

1. Dunkelgraublauer Schiefer. 2. Braunschwarzer Schiefer. 3. u. 4. Grauer krystallinischer Kalkschiefer. In 4. ist Eisenkies und ein silberglänzendes talkiges Mineral ziemlich reichlich in der Masse enthalten.

|    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | CaO   | X <sup>1)</sup> | Summe  |
|----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|-----------------|--------|
| 1. | 47.00            | 39.00                          | 6.66                           | 0.66 | Spur  | 6.33            | 99.65  |
| 2. | 62.88            | 26.10                          | 5.33                           | 0.66 | Spur  | 4.66            | 99.08  |
| 3. | 26.33            | 10.00                          | 2.33                           | 0.33 | 32.00 | 28.00           | 98.99  |
| 4. | 17.00            | 6.00                           | 1.66                           | 0.33 | 40.00 | 34.66           | 99.65. |

<sup>1)</sup> Glühverlust.

Nach Elie de Beaumont's Interpretation der Analysen sind 2. bis 3. Gemenge des reinen Schiefers Nr. 1. mit Quarz (in 2. 29.76 Proc., in 3. 12.56 Proc., in 4. 7.07 Proc.) und Kalkspath (in 3. 57.14 Proc., in 4. 71.46 Proc.).

F. Zirkel (2) untersuchte die mikroskopische Zusammensetzung devonischer und silurischer Thonschiefer und Dachschiefer. Bei den meisten Proben, auch solchen weit von einander entfernter Localitäten, stellte sich eine große Uebereinstimmung in der Structur heraus. Die componirenden Elemente sind nicht nur klastischer Natur, sondern es nehmen vielmehr krystallinische und krystallisirte Gemengtheile einen hervorragenden Antheil an der Zusammensetzung. Es sind dies feine gelbbraune Nadeln, der Schieferung parallel, unter einander discordant gelagert (Hornblende?), hellgrüne oder gelbliche Blättchen eines Glimmers oder Talkes, Eisenkies, seltener Magnetkies und Kalkspath. Als klastische Bestandtheile ließen sich Glimmer- oder Talkaggregate, eckige Fragmente von Quarz und Feldspath und eine opalartige Substanz, bald

(1) Compt. rend. 33, 689. — (2) Pogg. Ann. 144, 319; Jahrb. Min. 1872, 321.

in einzelnen Partieen, bald als ein cementirender Grund-<sup>Thonschiefer.</sup>teig unterscheiden. Diesen halbkrySTALLINISCHEN Zustand der Schiefer hält Zirkel für einen ursprünglichen, mit dem Absatz und der Erhärtung unmittelbar eingetretenen.

Der silurische Thonschiefer von Zurczewka, Russisch-Podolien, das Muttergestein der oben erwähnten (1) Phosphorite, enthält nach F. Schwackhöfer (2) neben Spuren von Mn, Cl, Fl und SO<sub>3</sub> an in Salzsäure löslichen (A.) und in Salzsäure unlöslichen Substanzen (B.) :

|    | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | KO   | NaO  | SiO <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | PO <sub>5</sub> · X <sup>1)</sup> | HO   | Summe |        |
|----|--------------------------------|------|--------------------------------|------|------|------|------|------------------|-----------------|-----------------------------------|------|-------|--------|
| A. | 4·78                           | 2·70 | 8·86                           | 1·47 | 1·11 | 1·28 | 0·21 | Spur             | 0·42            | 0·33                              | —    | 1·35  | 22·46  |
| B. | 1·57                           | Spur | 12·68                          | Spur | 0·41 | 1·83 | 2·03 | 55·86            | —               | —                                 | 4·06 | —     | 77·94. |

<sup>1)</sup> Organische Substanz.

T. L. Phipson (3) wies in talkähnlichen untersilurischen Schiefen, an die neben Quarz der Goldreichthum Neu-Schottlands geknüpft ist, Yttererde in Spuren, Beryllerde sogar in wägbaren Mengen nach. Eine Probe enthielt :

| HO   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | BeO  | Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO <sup>1)</sup> | MgO  | CaO  | X <sup>2)</sup> | Y <sup>3)</sup> | Summe |
|------|------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|-------------------|------|------|-----------------|-----------------|-------|
| 2·82 | 41·20            | 22·00                          | 0·33 | 2·20                           | 15·47             | 1·44 | 1·79 | 7·65            | 5·60            | 100.  |

<sup>1)</sup> Theilweise als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. <sup>2)</sup> Alkalien. <sup>3)</sup> Unlöslich in kohlens. Alkalien mit etwas Au und Ag.

A. Phillips (4) untersuchte die in Cornwall unter dem Namen *Killas* bekannten Schiefer. Dieselben, vermuthlich devonischen Alters, bilden ein ausgedehntes Territorium, in welchem Granitinseln auftreten, die ebenso wie die Schiefer selbst von Granit-, Elvanit- und „Trapp“-Gängen durchsetzt werden. Auch Serpentine und „Grünsteine“ kommen vor.

1. bis 6. *Killas*. 1. Polgooth-Grube am Schachteingange, lichtgrau, weich. Die mikroskopische Untersuchung läßt Körner von Eisenoxyd, Hornblende (?) und einem chloritischen Mineral erkennen. 2. Ebendaher,

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 1171. — (2) Jahrb. geol. Reichsanst. 21, 216; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 63, 809. — (3) Chem. News 24, 99. — (4) Phil. Mag. [4] 41, 87; Jahrb. Min. 1871, 521 u. 647.



**Thonschiefer.** 80 Faden tief, grau, hart. Die Hornblende tritt zurück, Chlorit dominiert. 3. Ebendaher, 100 Faden tief, grau. Hornblende und Chlorit treten gegen die eisenreichen Körner zurück. 4. Polmear-Grube, 40 Faden tief, grünlichgrau ins Gelbe. 5. Dolcoath-Grube, 215 Faden tief, sehr hart. Starke Vergrößerungen ließen Magnet- und Titaneisen, Schüppchen eines chloritischen Minerals, sowie zahlreiche Krystallnadeln (Hornblende oder Turmalin) erkennen. 6. Botallack, sehr hart, reich an kleinen Eisenkiesen. In einer amorphen Masse liegen durchsichtige Krystalle und krystallinische Theilchen, unter ihnen vielleicht Apatit und Axinit. 7. Bottalack, serpentinartiges Gestein mit Eisenkies. 8. Delabole bei Camelford, Dachschiefer. Selbst bei starker Vergrößerung läßt sich nur ein undeutliches Haufwerk von Krystallen erkennen. 9. St. Mewan, Diorit (1). dunkelgrün, sehr hart. Unter dem Mikroskope läßt sich Plagioklas, Hornblende, Apatit, Eisenoxyd und ein chloritisches Mineral unterscheiden. 10. St. Austell „Grünstein“ (1). Wenig Feldspath, vorwiegend Chlorit neben Eisenoxyd und Apatit. Phillips hält das Gestein für einen metamorphen Schiefer. 11. Menheniot. Serpentinartiges Gestein im Wechsel mit Schiefer, von Asbest und Kalkspath durchzogen, mit Knollen von Saponit. In amorpher Grundmasse liegen verschiedene Blättchen, Magneteisen und ein augitartiges Mineral. 12. Lizard, Serpentin, dunkelgrün, rothgefleckt. 13. St. Austell, Orthoklasgestein aus dem Gebiete eines an Turmalin reichen Granits, zur Porcellanfabrikation abgebaut.

(1) Gegen diese Bestimmungen erhebt A. Kennigott auf Grund der chemischen Zusammensetzung Protest, indem Er auf das Fehlen der MgO aufmerksam macht und zeigt, daß die Analysen auf *Feldspathsteine* hinweisen. Jahrb. Min. 1872, 297.

|       | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | PO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO   | Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | CaO  | MgO   | KO    | NaO  | HO    | Summe  |
|-------|------------------|------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|------|-------|-------|------|-------|--------|
| 1 a.  | 60.45            | 0.21             | —               | 20.67                          | 8.21                           | 1.91  | 0.43                           | 1.86 | Spur  | 0.74  | 1.56 | 4.16  | 100.20 |
| b.    | 60.89            | 0.21             | —               | 21.00                          | 8.13                           | 1.87  | 0.39                           | 1.56 | —     | 0.80  | 1.54 | 4.00  | 99.89  |
| 2 a.  | 63.00            | Spur             | Spur            | 20.50                          | 8.56                           | 3.10  | Spur                           | 1.35 | Spur  | 0.95  | 3.07 | 3.66  | 99.19  |
| b.    | 63.20            | "                | "               | 19.80                          | 8.46                           | 2.88  | "                              | 1.20 | "     | 0.95  | 3.22 | 3.60  | 98.26  |
| 3 a.  | 51.00            | "                | —               | 20.67                          | 13.44                          | 4.70  | "                              | 1.68 | —     | 0.95  | 3.96 | 3.33  | 99.73  |
| b.    | 50.83            | "                | —               | 20.90                          | 13.39                          | 5.14  | "                              | 1.56 | —     | 0.91  | 4.20 | 3.20  | 100.18 |
| 4 a.  | 49.33            | Spur             | —               | 18.00                          | 12.63                          | 8.56  | —                              | 2.14 | Spur  | 0.57  | 0.75 | 6.66  | 99.44  |
| b.    | 49.20            | "                | —               | 18.00                          | 12.73                          | 8.54  | —                              | 2.12 | "     | 0.56  | 0.74 | 6.50  | 99.21  |
| 5 a.  | 67.34            | 0.13             | —               | 20.94                          | 2.68                           | 1.66  | —                              | 2.10 | —     | 0.58  | 3.34 | 1.14  | 99.91  |
| b.    | 67.29            | 0.13             | —               | 20.75                          | 2.99                           | 1.66  | —                              | 1.95 | —     | 0.61  | 3.40 | 1.16  | 99.94  |
| 6 a.  | 40.27            | 0.15             | 0.66            | 24.08                          | 4.26                           | 11.34 | —                              | 4.16 | 6.46  | 1.66  | 3.54 | 8.12  | 99.65  |
| b.    | 40.16            | 0.15             | 0.66            | 23.99                          | 4.16                           | 11.20 | —                              | 4.05 | 6.58  | 1.68  | 3.60 | 8.18  | 99.36  |
| 7 a.  | 32.93            | Spur             | Spur            | 16.69                          | 7.17                           | 13.67 | —                              | 5.02 | 11.43 | 0.78  | 0.64 | 11.06 | 99.39  |
| b.    | 33.03            | "                | "               | 16.77                          | 6.88                           | 13.75 | —                              | 4.78 | 11.61 | 0.68  | 0.61 | 11.12 | 99.28  |
| 8 a.  | 58.25            | 0.23             | —               | 21.74                          | 7.15                           | 2.57  | —                              | 0.40 | 1.09  | 2.44  | 1.04 | 4.62  | 99.53  |
| b.    | 58.35            | 0.23             | —               | 22.04                          | 6.96                           | 2.57  | —                              | 0.39 | 1.10  | 2.45  | 1.23 | 4.60  | 99.92  |
| 9 a.  | 47.66            | Spur             | 0.16            | 17.50                          | 12.52                          | 9.42  | —                              | 4.20 | Spur  | 2.43  | 5.19 | 0.83  | 99.91  |
| b.    | 47.33            | "                | 0.18            | 17.15                          | 13.18                          | 9.42  | —                              | 4.03 | "     | 2.38  | 5.27 | 0.81  | 99.70  |
| c.    | 47.70            | "                | Spur            | 16.83                          | 13.42                          | 9.07  | —                              | 4.10 | "     | 2.15  | 5.88 | 0.76  | 99.91  |
| 10 a. | 47.68            | "                | "               | 17.13                          | 11.73                          | 10.71 | 0.43                           | 6.28 | "     | 2.94  | 2.53 | 1.00  | 100.42 |
| b.    | 47.33            | "                | "               | 16.86                          | 11.77                          | 10.71 | 0.40                           | 6.29 | "     | 2.84  | 2.56 | 1.00  | 99.76  |
| 11 a. | 38.60            | "                | "               | 17.58                          | 14.98                          | 4.62  | Spur                           | 5.04 | 5.97  | Spur  | 0.84 | 10.66 | 98.43  |
| b.    | 38.80            | "                | "               | 17.60                          | 15.10                          | 4.50  | "                              | 4.92 | 6.04  | "     | 0.85 | 10.46 | 98.41  |
| 12 a. | 38.86            | —                | —               | 2.95                           | 1.86                           | 5.04  | —                              | —    | 34.61 | 0.33  | 0.77 | 15.52 | 100.30 |
| b.    | 38.58            | —                | —               | 3.06                           | 1.95                           | 5.10  | —                              | —    | 34.32 | 0.30  | 0.76 | 15.52 | 99.97  |
| 13 a. | 65.00            | —                | —               | 19.00                          | 0.50                           | —     | —                              | 1.57 | —     | 10.37 | 2.40 | 0.83  | 99.67  |
| b.    | 65.33            | —                | —               | 19.16                          | 0.50                           | —     | —                              | 1.68 | —     | 10.37 | 2.40 | 0.50  | 99.94. |

Außerdem FeS<sub>2</sub> in 4 a = 0.80 Proc., in 4 b = 0.82 Proc., in 7 a und b 9 a bis c = Spur. — Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 11 a und b = 0.14 Proc., in 12 a und b = 0.08 Proc. — NiO in 12 a = 0.28 Proc., in 12 b = 0.30 Proc.

Spec. Gew. 1. = 2.60; 2. = 2.74; 3. = 2.73; 4. = 2.68; 5. = 2.71; 6. = 2.95; 7. = 2.82; 8. = 2.81; 9. = 2.97; 10. = 2.89; 11. = 2.77; 12. = 2.59; 13. = 2.55.

Tournaire (1) prüfte eine Reihe der im Autunois (Burgund) zur Gewinnung von Schieferöl benutzten bituminösen Schiefer auf ihren Gehalt an Kohlenwasserstoffen.

R. Richter (2) beschreibt aus Thüringen Gesteine, <sup>Porphyroid.</sup>

(1) Ann. min. [6] 300, 429. — (2) Nach einem Schulprogramm in Jahrb. Min. 1871, 766.

welche mit den Porphyroïden L o s s e n's (1) und C r e d n e r's (2) zu vereinigen sein dürften.

Ältere  
krystalli-  
nische Ge-  
steine.  
Granit.

T. St. Hunt (3) bespricht die allgemeinen Charaktere und die muthmaßliche Bildung der granitischen Gesteine und ihrer Gänge namentlich in historisch-kritischem Sinne.

A. Baltzer (4) beschreibt das granitische Gestein [G. v o m R a t h's *Tonalit* (5)], welches den Kern des Monte Adamello bildet. Dasselbe besteht aus Oligoklas, Labrador, wenig Orthoklas, Quarz, Glimmer und Hornblende. Seine Analyse des Glimmers wurde oben (6) reproducirt.

Syenit.

F. v o n V i v e n o t (7) untersuchte den Syenit von Blansko, Mähren, mikroskopisch. Derselbe wird von zolldicken Streifen durchsetzt, die aus kleinen neugebildeten Orthoklas-Individuen nebst zersetztem Plagioklas bestehen. Der letztere tritt neben Orthoklas auch in dem Syenite selbst auf. Außerdem liefs sich Magneteisen und Apatit nachweisen. Nach einer von H. Wieser (8) ausgeführten Analyse enthielt der Plagioklas neben Spuren von  $PO_4$ ,  $MgO$  und  $KO$  :

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $FeO$ | $MnO$ | $CaO$ | $NaO$ | $HCl$ | Summe  | Sp. Gew. |
|---------|-----------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|----------|
| 45.49   | 22.86     | 1.69      | 2.04  | 1.76  | 21.81 | 3.08  | 1.84  | 100.57 | 2.817.   |

Granulit.

A. Stelzner (9) publicirt folgende von R u b e und O. P r ö l l s ausgeführte Analysen sächsischer Granulite und mit ihnen verknüpfter Gesteine :

1. bis 3. Normaler Granulit. 1. Neudörfchen bei Mittweida. 2. Klammühle bei Limbach. 3. Röhrsdorf.

4. und 5. Gneifsgranulit. 4. Steina bei Hartha. 5. Hermannsdorf bei Burgstädt.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1254. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1850. — (3) Sill. Am. J. [3] 1, 82, 182; Jahrb. Min. 1871, 428. — (4) Züricher Vierteljahrsschr. 18, 175; Jahrb. Min. 1872, 653. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1864, 879. — (6) Vgl. diesen Jahresber. S. 1155. — (7) Verh. geol. Reichsanst. 1870, 336; Jahrb. Min. 1871, 416. — (8) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 89; Jahrb. Min. 1871, 517. — (9) Jahrb. Min. 1871, 244.

## 6. Normaler Granulit. Penig.

Granulit.

7. bis 9. Trappgranulite. 7. Ringethal bei Mittweida. 8. Klaumühle bei Limbach mit 2. wechsellagernd. Ein mit 6. wechsellagernder Trappgranulit enthielt 61·81 Proc.  $\text{SiO}_2$ . 9. Hartmannsdorf bei Burgstädt.

10. und 11. Gabbro. 10. Dicht, Böhrlingen. 11. Mittelkörnig, Mahlitzsch bei Rosswein.

## 12. Hypersthenit. Höllenmühle bei Penig.

|     | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{FeO}$        | $\text{MnO}$ | $\text{CaO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{KO}$ | $\text{NaO}$ | $\text{HO}$ | Summe               |
|-----|----------------|-------------------------|---------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|-------------|---------------------|
| 1.  | 75·80          | 12·09                   | 2·18                | —            | 1·45         | 0·38         | 4·27        | 2·72         | 0·63        | 99·52               |
| 2.  | 75·46          | 12·09                   | 3·38                | —            | 1·22         | 0·66         | 3·96        | 2·46         | 0·63        | 99·86               |
| 3.  | 75·46          | 13·45                   | 2·22                | —            | 0·73         | 0·42         | 3·65        | 2·48         | 1·11        | 99·51               |
| 4.  | 74·60          | 12·84                   | 2·39                | —            | 0·73         | 0·23         | 5·82        | 2·39         | 1·02        | 100·02              |
| 5.  | 73·47          | 11·07                   | 5·33                | —            | 1·81         | 0·73         | 3·76        | 2·89         | 0·77        | 99·88               |
| 6.  | 72·97          | 12·69                   | 4·10                | —            | 2·33         | 0·63         | 3·46        | 3·16         | 0·58        | 99·92               |
| 7.  | 58·92          | 14·63                   | 12·14 <sup>1)</sup> | —            | 8·56         | 6·10         | —           | —            | 1·46        | 99·81               |
| 8.  | 49·95          | 13·95                   | 15·97 <sup>1)</sup> | —            | 10·37        | 7·91         | —           | —            | 1·67        | 99·82               |
| 9.  | 49·73          | 12·81                   | 16·75 <sup>1)</sup> | —            | 11·13        | 7·41         | —           | —            | 1·94        | 99·77               |
| 10. | 50·54          | 12·90                   | 13·01               | 2·28         | 10·95        | 6·85         | 0·82        | 2·03         | 1·08        | 100·46              |
| 11. | 49·45          | 19·28                   | 11·93               | Spur         | 9·86         | 4·18         | —           | 2·59         | 2·35        | 99·86 <sup>2)</sup> |
| 12. | 48·85          | 19·45                   | 8·15                | Spur         | 17·51        | 3·85         | —           | —            | 1·03        | 99·66 <sup>2)</sup> |

1) Wegen des Gehalts an Magnet Eisen wohl richtiger  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . 2) Incl. 0·23  $\text{SO}_2$ .  
 2) Incl. 0·83  $\text{CO}_2$ .

Die mineralogische Untersuchung ergab für die normalen und gneifsartigen Granulite, die unter einander durch vielfache Uebergänge verknüpft sind, als Bestandtheile Quarz, Orthoklas mit etwas Granat und Cyanit, gelegentlich Glimmer, für die mit ihnen wechsellagernden, aber nie durch Uebergänge verknüpften Trappgranulite Quarz, einen plagioklastischen Feldspath, Magnet Eisen (weshalb das  $\text{FeO}$  der Analysen zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  umzurechnen wäre), einen grünen Glimmer und Granat in sehr wechselnder Menge. Nach diesen Beobachtungen hält Stelzner die Granulite und Trappgranulite für gleichalterig, erstere für metamorphosirt, letztere für feinkörnige Varietäten des Gabbro's und Hypersthenits (?), wie denn auch die letzteren in Wechselagerung mit granulitischen Gesteinen auftreten.

Quarzpor-  
phyr.

J. Stingl (1) analysirte eine zweite Varietät des Quarzporphyrs (2) aus dem Saubachthale bei Teplitz :

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | KO   | NaO  | HO   | Summe | Spec. Gew. |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|-------|------------|
| 75.47            | 15.07                          | 3.86                           | 0.95 | 0.63 | 1.85 | 0.51 | 1.43 | 99.77 | 2.567.     |

Eklogit.

R. v. Drasche (3) liefert eine mineralogisch-mikroskopische Untersuchung der Eklogite, welche Er in Omphacit und in Hornblende führende theilt. Es zählen zu den ersteren die Fundorte : Saualpe, Fichtelgebirge (Eppentreuth, Stambach, Hof), Oesterreich (Karlstätten, Gurhof), Bacher Gebirge; zu letzteren Fattigau (Fichtelgebirge), Dep. Hautes Alpes, Heiligenblut (Kärnthen) Greifendorf (Sachsen). Zu dem Katalog der accessorischen Bestandtheile der bayerischen Eklogite giebt F. Sandberger (4) Nachträge.

Hypersthen-  
fels.

Einer Arbeit A. Stelzner's (5) über Gesteine des Altai entnehmen wir lediglich die von v. Kiel ausgeführte Analyse des sogenannten Trapps vom Schlangenberg, eines Ganggesteins, das aus Hypersthen, Magneteisen und einem triklinen Feldspath besteht. Die Alkalien (c. 2 Proc.) wurden nicht bestimmt.

| SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO   | CaO  | MgO  | MnO  | HO   | Summe  |
|------------------|------------------|--------------------------------|-------|------|------|------|------|--------|
| 48.45            | 0.98             | 17.60                          | 12.32 | 8.20 | 6.87 | 1.84 | 1.80 | 98.06. |

Epidotfels.

Ein aus Epidot und Quarz mit wenig Hornblende und Albit bestehendes Gestein wurde von G. H. S. Ulrich (6) aus Victoria, Australien, beschrieben und von C. Newbery in zwei Varietäten, einer dichten grünen (A.) und einer quarzreicheren (B.) analysirt :

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 33, 325; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 454. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1855. — (3) Min. Mitth. 1871, 85; Jahrb. Min. 1872, 650. — (4) Jahrb. Min. 1872, 302. — (5) Nach einem Separatabdruck aus R. v. Cotta, der Altai, Leipzig 1871; im Ausz. Jahrb. Min. 1871, 182; Verb. geol. Reichsanst. 1871, 160. — (6) Aus Contributions to the Mineralogy of Victoria in Jahrb. Min. 1871, 74.

|    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | HO   | Summe   |
|----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|---------|
| A. | 51·80            | 20·80                          | 15·20                          | 12·20 | —    | 100     |
| B. | 59·62            | 17·86                          | 5·60                           | 14·65 | 2·48 | 100·21. |

Als neuen Fundort für einen nur aus Olivin und Olivinfels. Chromeisen bestehenden Olivinfels giebt R. v. Drasche (1) Kraubat, Obersteiermark, an. — Als bisher übersehenen Bestandtheil des Olivinfelses führt F. Sandberger (2) Apatit auf. In dem Gesteine von Lherz bestimmte A. Hilger 0·096 bis 0·112 Proc. PO<sub>5</sub>. Eben so reagierten fast alle Proben auf Kobalt.

R. Hagge (3) liefert mikroskopische Untersuchungen des Gabbro's, Hypersthenits und hierher gehörender Serpentine. Aus dem Detail sei hier nur der Nachweis von Olivin in mehreren Gabbro-Gesteinen erwähnt. Gabbro.

E. Ludwig (4) publicirt folgende Analysen von Diabas und ihm eng verknüpften Gesteinen von der mährisch-schlesischen Gränze. Diabas.

1. Diabas von Krockersdorf bei Sternberg in Mähren; analysirt von J. Wolff. Enthält Spuren von TiO<sub>2</sub> und LiO.

2. Schalstein von Rietsch nahe dem vorigen Fundorte; analysirt von R. Weinholdt. a) Durch Essigsäure ausziehbar, b) Rest. Außerdem Spuren von TiO<sub>2</sub>.

3. Schwarzer Schiefer, in dem erzführenden Schalsteinszuge bei Bärn in Mähren mit Magneteisen vorkommend. Als Gemengtheil lässt sich Stilpnomelan erkennen. Spec. Gew. = 3·142. Analysirt von K. Sárkany.

|      | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO   | MgO  | CaO  | CaO  | KO   | HO   | CO <sub>2</sub> | Summe  |
|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|------|------|------|------|-----------------|--------|
| 1.   | 45·26            | 16·02                          | 7·29                           | 7·09  | 6·40 | 8·11 | 4·04 | 0·83 | 3·60 | 0·59            | 98·73  |
| 2 a. | 0·86             | 1·34                           | —                              | 0·78  | 0·85 | 5·12 | —    | —    | —    | 4·02            | 12·92  |
| b.   | 42·91            | 15·73                          | 4·17                           | 6·41  | 5·37 | 4·20 | 3·15 | 0·81 | 5·63 | —               | 88·88  |
| 3.   | 26·76            | 13·81                          | 9·25                           | 34·03 | 2·37 | 4·38 | 1·54 | 2·40 | 3·04 | 0·58            | 98·16. |

H. Dworzák (5) analysirte zwei Diabas-Mandelsteine

(1) Min. Mitth. 1871, 57. — (2) Jahrb. Min. 1871, 621. — (3) Nach einer Dissertation im Jahrb. Min. 1871, 946; Verh. geol. Reichsanst. 1871, 317. — (4) Min. Mitth. 1871, 107. — (5) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 353.

**Diabas.** aus dem Devon Mährens. 1) Windmühlberg bei Sternberg; 2) Eisensteingruben von Wächtersdorf bei Sternberg:

|    | X <sup>1)</sup> | SiO <sub>2</sub> <sup>2)</sup> | FeO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | PO <sub>5</sub> | CO <sub>2</sub> | Summe  |
|----|-----------------|--------------------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-----------------|--------|
| 1. | 86.16           | 0.08                           | 8.05 | 1.20                           | 1.45                           | 30.9  | 1.08 | 2.4             | 24.12           | 100.44 |
| 2. | 86.47           | 0.18                           | 7.64 | 1.31                           | 2.57                           | 22.41 | 4.78 | 2.6             | 21.94           | 99.85. |

1) Unlöslicher Rückstand. 2) Lösliche SiO<sub>2</sub>.

H. Behrens (1) publicirt mikroskopische Untersuchungen über Zusammensetzung und Structur *dioritischer* und *diabasischer* Gesteine. Er macht darauf aufmerksam, daß der Feldspath in diesen Gesteinen mitunter sehr zurücktritt und durch ein Feldspathglas ersetzt wird oder nur in ganz vereinzelter Individuen vorkommt. Augit und Hornblende waren in den untersuchten Proben (c. 30) ungefähr gleich verbreitet, nur wenige ganz frei von einem dieser Bestandtheile, der Menge nach Hornblende vorherrschend. Einen sehr wesentlichen Antheil an der Zusammensetzung nimmt die verschieden gedeutete grüne Masse, die Behrens als Glas erkennt. Apatit ward in den meisten der betreffenden Gesteine, Quarz selten gefunden, häufig endlich Kalkspath, der nach des Verfassers Ansicht sich nicht immer als Product eines Zersetzungsprocesses deuten läßt.

F. Zirkel (2) untersuchte die Gesteine der Hebriden. Dunkelgefärbte basische Eruptivgesteine der Insel Arran, für welche Zirkel die Bezeichnung „*Trapp*“ benutzt, bestehen aus Plagioklas, Augit und Magneteisen, mitunter auch aus Quarz oder Olivin, welche letztere beiden Bestandtheile sich gegenseitig auszuschließen scheinen. Dagegen führen die Gesteine weder Nephelin noch Leucit. Während ein Theil dieser „*Trappe*“ der Steinkohlenformation angehört, sind *Felsitporphyre*, charakterisirt durch

(1) Jahrb. Min. 1871, 460. — (2) Zeitschr. geol. Ges. 22, 1; Jahrb. Min. 1871, 295 u. 414.

sanidinähnlichen Orthoklas, jünger. Der Quarz derselben zeigt im Gegensatze zu dem der meisten Felsitporphyre nicht nur P., sondern die Combination  $\infty$ P.P. — Ausserdem treten noch jüngere „Trappe“ auf. — Die mikroskopische Untersuchung des *Pechsteins* von Arran ergab als Grundmasse ein fast farbloses Glas mit Quarz-, Feldspath- und Hornblende-Ausscheidungen, die erstern beiden reich an fremden Einschlüssen. — Auf Mull treten in tertiären Basalten diabasartige Gesteine und Olivingabbro auf. Der Olivin des letzteren ist im Gegensatze zu dem des Basaltes reich an nadelartigen Einschlüssen. — Von Skye beschreibt Zirkel des Nähern die Lagerungsverhältnisse des in Marmor verwandelten Liaskalkes im Thale Strath. Die eingehenden Schilderungen der Altersverhältnisse der Erup-tivgesteine müssen hier übergangen werden.

Diabas.

R. v. Drasche (1) analysirte drei serpentinarartige Gesteine: Serpentin.

1. Windisch-Matrey, Nordtirol, in Kalkglimmerschiefer eingelagert. Die mikroskopische und chemische Untersuchung weist auf zwei rhombische Mineralien, Ankerit, Magneteisen und Diallag hin.

2. und 3. Heiligenblut, Kärnthen, ein Hornblendeschiefer in Kalkglimmerschiefer eingelagert. 2. Dunkelgrün; die Dünnschliffe zeigen grosse Uebereinstimmung mit denen von Nr. 1. 3. Von vielen Magnet-eisenadern durchzogen, einem ächten Serpentin äusserlich sehr ähnlich.

|    | SiO <sub>2</sub>    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | CaO  | MgO   | CO <sub>2</sub> | HO    | Summe                | Sp. Gew. |
|----|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------|-----------------|-------|----------------------|----------|
| 1. | 41.57               | 0.67                           | 2.63                           | 5.31 | 1.22 | 36.66 | 0.51            | 11.88 | 100.45 <sup>1)</sup> | 2.69     |
| 2. | 40.39 <sup>2)</sup> | 1.68                           | 9.98                           | 3.32 | 4.78 | 30.12 | —               | 9.86  | 100.13               | 2.79     |
| 3. | 41.05               | 1.67                           | 8.82                           | 3.15 | 3.76 | 33.70 | —               | 8.45  | 100.60               | 2.91.    |

<sup>1)</sup> Bei Anwendung grösserer Mengen wurden 0.28 NiO gefunden. <sup>2)</sup> Im Original und den Excerpten steht fälschlich 30.39.

v. Drasche trennt diese Gesteine von den eigentlichen Serpentin und betrachtet sie als Gemenge von Magnet-eisen, Diallag, Bastit (?) und Bronzit (?), während die ächten Serpentine stets aus Olivingesteinen entstanden sind.

(1) Min. Mitth. 1871, 1; Jahrb. Min. 1872, 322.



Ophit.

W. King und T. H. Rowney (1) untersuchten den Ophit von Skye. Sie kommen zu dem Schlusse, daß das Gestein liasischen Alters sei, behaupten die Identität der auftretenden eozonalen Structur mit dem Eozoon canadense und bezweifeln hiernach die organische Natur des letzteren.

Melaphyr.

H. Höfer (2) schildert die Melaphyre der niederen Tátra in Ungarn. Dem geologischen Alter nach gehören die Gesteine der mittleren Trias an und werden vom Verfasser in die vier durch Uebergänge verknüpften Abtheilungen eingetheilt: 1) dichte, 2) krystallinische, 3) porphyrartige, 4) Mandelsteine. Der chemischen Untersuchung, bei der sie sich sämtlich phosphorsäure- und titanfrei erwiesen, unterlagen folgende Varietäten:

1. Dicht, schwarzviolett, Südende des Blumenthals, nördlich von Grenitz im Zipser Comit. In der Grundmasse sind nur sehr dünne Nadeln entwickelt, die als Feldspath gedeutet werden.

2. Dicht, schwärzlichgrau, ohne alle Mineralausscheidungen. Bett der schwarzen Waag bei Hoskowa, Liptauer Comit. Analysirt von E. Glasl.

3. Während die typischen krystallinischen Varietäten wegen naher Uebereinstimmung mit den dichten nicht analysirt wurden, ist der untersuchte auffallend säurearm. Er läßt in einer grünen Grundmasse einzelne schwarze Körner und sehr kleine Nadeln (vermuthlich Feldspath) erkennen.

4. Melaphyrporphyr, südöstlich von Luczivna, Zipser Comit. In einer schwärzlichvioletten magneteisenhaltigen Grundmasse (c.) liegen grünliche Feldspathe (b.). a. Gesamtanalyse.

5. Melaphyrporphyr mit grünen Feldspathen, Delessit und Kalkspath in der Grundmasse. Bistrathal bei Bries.

6. Nischne Chmelenicthal bei Svarin. Porphyr im Uebergange zu Mandelstein, durch Abrundung der Feldspatheinschlüsse und Zersetzung derselben zu einem grünen Mineral und Kalkspath.

7. Melaphyrmandelstein. Schwarzwaag. Als Mandelausfüllung treten Delessit, Kalkspath, Mesitin, Quarz, Achat auf, in Gängen Pistazit, Hollandit, Quarz und Kalkspath mit Kupferkies und Malachit.

(1) Im Ausz. aus R. Irish Ac. Proc. in Jahrb. Min. 1871, 888. —

(2) Jahrb. Min. 1871, 113; Verh. geol. Reichsanst. 1871, 138.

|      | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | CaO  | MgO  | KO   | NaO                | CO <sub>2</sub> | HO   | Summe  | Sp. Gew. |
|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|------|--------------------|-----------------|------|--------|----------|
| 1.   | 52.75            | 10.80                          | 20.24                          | 8.84 | 2.36 | 0.41 | 1.54 | 3.62               | 1.99            | 3.10 | 100.65 | 2.852    |
| 2.   | 50.41            | 21.40                          | 11.07                          | 4.95 | 3.31 | 0.94 | 2.26 | 3.91               | —               | 3.33 | 101.58 | 2.734    |
| 3.   | 48.69            | 12.81                          | 10.77                          | 9.48 | 7.99 | 0.99 | 1.66 | 3.56 <sup>1)</sup> | —               | 3.36 | 99.26  | 2.859    |
| 4 a. | 52.46            | 19.65                          | 10.86                          | 1.92 | 5.30 | 0.65 | 1.57 | 2.89               | —               | 4.81 | 100.11 | 2.689    |
| b.   | 53.26            | 24.28                          | —                              | 2.96 | 6.88 | 0.56 | 2.47 | 4.68               | —               | 3.98 | 99.02  | 2.633    |
| c.   | 50.65            | 16.32                          | 15.03                          | 2.33 | 4.45 | 0.63 | 1.79 | 3.44               | —               | 5.14 | 99.78  | 2.751    |
| 5.   | 52.21            | 12.84                          | 16.35                          | 5.67 | 3.67 | 1.18 | 0.98 | 1.90               | 2.01            | 4.50 | 101.26 | 2.816    |
| 6.   | 51.80            | 7.78                           | 20.99                          | 5.34 | 3.10 | 0.47 | 2.25 | 2.71               | 1.29            | 3.77 | 99.50  | 2.856    |
| 7.   | 42.75            | 14.04                          | 14.10                          | 2.50 | 9.10 | 0.57 | 2.22 | 4.29               | 7.69            | 3.49 | 100.75 | 2.727.   |

<sup>1)</sup> Im Original steht fälschlich 5.56.

Indem Höfer den unter 4 b. analysirten Feldspath als *Andesin* interpretirt, glaubt Er denselben auch als vorwiegenden Bestandtheil (72 Proc.) der Grundmasse 4 c. annehmen zu müssen und definirt zunächst die Porphyre, in zweiter Linie aber auch die übrigen Melaphyr-Varietäten, als Gemenge aus *Andesin*, *Magneteisen* und *freier Kieselsäure*, oder, statt letzterer, „mit weniger Wahrscheinlichkeit“ aus einem übersauren Eisensilicat.

G. Stache (1) liefert Beiträge zur Petrographie der Eruptivgesteine (Andesit, Trachyt, Rhyolith) in der Umgegend von Unghvár, Ungarn. Da keine Analysen beigegeben sind, begnügen wir uns mit einem Citat, ebenso hinsichtlich einer Arbeit F. Kreutz's (2) über die Trachyte des Vihorlat-Gutin-Gebirges in NO-Ungarn.

Jüngere  
krystalli-  
nische Ge-  
steine.

Andesit,  
Trachyt,  
Rhyolith.

J. Niedzwiedzki (3) publicirt eine mikroskopisch-mineralogische Untersuchung einiger vulkanischer Gesteine (Obsidian, Trachyt, Basalt) von Aden, Arabien.

K. v. Hauer (4) analysirte das gewöhnlich als Basalt bezeichnete säulenförmig abgesonderte Gestein von Macska Rév am Südende der Schemnitzer Trachytgruppe. Es steht den jüngeren Andesiten Ungarns nahe, mit denen es auch

(1) Jahrb. geol. Reichsanst. 21, 379; Jahrb. Min. 1872, 754. —

(2) Jahrb. geol. Reichsanst. 21, 1. — (3) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.)

22, 549. — (4) Jahrb. Min. 1871, 298; Verh. geol. Reichsanst. 1870, 387.

einen ausgeschiedenen Kalknatronfeldspath theilt, bisher für Sanidin gehalten.

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | CaO  | MgO  | KO   | NaO  | X <sup>1)</sup> | Summe   |
|------------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|-----------------|---------|
| 61.70            | 14.00                          | 6.15 | 6.47 | 2.65 | 1.45 | 6.10 | 2.09            | 100.61. |

<sup>1)</sup> Glühverlust.

Basalt.

E. Bořický (1) untersuchte die Basalte des böhmischen Mittelgebirges mikroskopisch und lieferte von einem typischen Leucitbasalte (von Paskopola), der in feinkörniger Grundmasse Leucit, Augit, Nephelin und selten Olivin erkennen liefs (Feldspath scheint zu fehlen), folgende Analyse :

| SiO <sub>2</sub> | PO <sub>5</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO   | X <sup>1)</sup> |
|------------------|-----------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-----------------|
| 48.719           | 0.107           | 0.610            | 27.344                         | 11.658                         | 4.495 | 1.698 | 7.369.          |

<sup>1)</sup> Alkalien und Wasser.

Von 74 Basaltproben waren vier noseanhaltig.

R. Büttner (2) analysirte den Basalt des Mullwitzer Berges bei Löwen (Schlesien) und seine Zersetzungsproducte.

1. Basalt mit Olivin, magnetisch. 2. und 3. Frei von Olivineinschlüssen. 4. und 5. Verwitterter Basalt. 6. Basaltthon. 7. Bolartige Substanz, leberbraun, matt, in Nestern auftretend. 8. Steinmarkähnliche Substanz, weiss, mit opalartigem röthlichgelbem Ueberzug. 9. Faseriger Kalksinter, die Basaltkugeln umhüllend oder in Adern durchsetzend.

|    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO   | MnO  | CaO   | MgO   | NaO  | KO   | HO    | Summe | Sp. Gew. |
|----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|----------|
| 1. | 44.54            | 9.11                           | —                              | 12.60 | 0.21 | 13.68 | 13.88 | 3.67 | 0.47 | 1.07  | 99.65 | 3.142    |
| 2. | 44.85            | 10.85                          | —                              | 13.05 | 0.35 | 13.73 | 10.88 | 3.11 | 0.92 | 1.47  | 99.21 | 3.098    |
| 3. | 45.44            | 10.30                          | —                              | 13.18 | 0.14 | 13.89 | 10.89 | 3.07 | 0.70 | 1.24  | 98.94 | ?        |
| 4. | 46.55            | 9.39                           | —                              | 16.65 | —    | 13.24 | 8.30  | 0.40 | 0.32 | 4.68  | 99.53 | 2.58     |
| 5. | 47.28            | 11.01                          | —                              | 13.94 | —    | 12.82 | 6.19  | 0.38 | 0.45 | 7.04  | 99.11 | 2.45     |
| 6. | 53.01            | 14.49                          | —                              | 14.87 | —    | 2.85  | 2.39  | 0.25 | 0.19 | 10.65 | 98.70 | 1.98     |
| 7. | 61.43            | 14.63                          | 7.88                           | —     | —    | 1.56  | 1.81  | 0.18 | 0.33 | 11.84 | 99.66 | ?        |
| 8. | 53.56            | 24.58                          | 2.58                           | —     | —    | 2.06  | 2.30  | —    | —    | 14.07 | 99.15 | 1.94     |

|    | CaO, CO <sub>2</sub> | MgO, CO <sub>2</sub> | 2 Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3 HO | 2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3 HO | 3 CaO, PO <sub>5</sub> | HO <sup>1)</sup> | X <sup>2)</sup> | Summe  |
|----|----------------------|----------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------|------------------|-----------------|--------|
| 9. | 89.97                | 2.88                 | 0.76                                    | 0.40                                    | 0.35                   | 0.28             | 4.84            | 99.43. |

<sup>1)</sup> Zwischen 100 und 125°. — <sup>2)</sup> Rückstand, nach Auflösen in HCl. Das Fe in Nr. 1. bis 5. ist theilweise als Oxyd vorhanden. Ausserdem enthält 1. bis 3. PO<sub>5</sub> und TiO<sub>2</sub> und zwar 3 = 0.09 PO<sub>5</sub>, 1 = 0.42 TiO<sub>2</sub>.

(1) Aus den Berichten der böhm. Ges. d. Wiss. in Prag in Jahrb. Min. 1871, 524; 1872, 540. — (2) Das untere Flußgebiet der Glatzer Neisse. Breslau, 10.

Aus den unverwitterten Basalten ging bei Einwirkung von Salzsäure von 1·12 spec. Gew. in Lösung nach einem Monat 23·62 Proc., nach dem 2. Monat 7·76, dem 3. = 8·10, 4. = 2·65, 5. = 1·66, in Summe 38·79 Proc. Wasser zog  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{KO}$ ,  $\text{NaO}$ ,  $\text{PO}_5$  und  $\text{SO}_2$ , bei Nr. 1. auch  $\text{Cl}$  aus, und zwar nach 6 bis 10 stündiger Einwirkung, bei Nr. 1. 0·128, 2. = 0·196, 3. = 0·111 Proc. in Summe.

Als Fortsetzung Seiner Untersuchung über die veränderten Kohlen des Meißners (1) unterwarf A. v. Lasaulx (2) dieselben der v. Kobell'schen Probe auf elektrische Leitungsfähigkeit. Nur die vollkommen anthracitähnlich gewordene Kohle leitete schwach, die Stangenkohle gar nicht, eben so wenig aber auch die künstlich geglühten. Dieselben Ursachen, welche den nach dem Glühen noch auffallend hohen Bitumengehalt bedingen, mögen auch den Eintritt der Regel, daß geglühte Kohlen gute Leiter sind, verhindert haben.

Kohlen im  
Contact mit  
Basalt.

Ausgezeichneten polaren Magnetismus fand F. Gonard (3) an dem Dolerite von Saint-Germain-Lembron, Auvergne.

Dolerit,  
Tachylit.

H. Möhl (4) beschreibt und analysirt die Gesteine der Sababurg in Hessen.

Das Hauptgestein ist ein *Dolerit*, reich an Labrador, welcher in augitischer oder in glasiger Masse eingebettet ist. Olivin und Nephelin treten zurück, dagegen sind Titaneisen und Magneteisen reichlich vorhanden, in den kleinen Hohlräumen auch Apatitnadeln. Ihn behandelt Analyse A. Außerdem finden sich *tachylitische* und *basaltische* Gesteine vermuthlich als Gangausfüllung. Tachylit tritt in Knollen auf, die in Kern und Rinde verschiedene Gesteinsbeschaffenheit erkennen lassen. Den Kern bildet ein braunes homogenes Glas, reich an schwarzen Punkten, in äußerster Dünne über eingeschlossene trikline Feldspathe hinweggegossen. [Analyse B. (5)]. Die poröse Rinde zeigt unter dem Mikroskop ein gelbbraunes Glas, reich an ellipsoïdischen Magneteisenconcretionen, im Innern, gleichsam als Achse, eine schwarze Linie oder eine

(1) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1868. — (2) Sitzungsber. d. niederrheinischen Ges. 1871, 152. — (3) Compt. rend. 73, 1447. — (4) Die Gesteine der Sababurg, Cassel 1871; Jahrb. Min. 1871, 885. — (5) Unter der Voraussetzung, daß in der Ueberschrift der Analyse „II.“ ein Druckfehler für „I.“ ist, wie aus dem Texte hervorzugehen scheint.

Leiste triklinen Feldspatha. Den Tachylyt betrachtet Möhl als ein dünnflüssiges Lavaglas, als das erste Erstarrungsproduct im Eruptionskanal. Die Analyse C. betrifft einen Tachylyt von Bobenhausen bei Ulrichstein im Vogelsgebirge. Tief nelkenbraunes Glas mit schwarzen Punkten, um welche herum die Glassubstanz hofartig heller gefärbt ist — Im Gegensatze zu Breithaupt's Charakteristik des Tachylyts sind beide Proben *schwer* schmelzbar, die erstere auch nur *schwer* durch *Salzsäure* *zersetzbar*, so daß die Anwendung des Namens, wenigstens für das Sababurggestein, nicht thunlich erscheint.

|    | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | MnO  | CaO  | MgO  | KO   | NaO  | PO <sub>5</sub> | HO   | Summe  |
|----|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|-----------------|------|--------|
| A. | 54.62            | 1.26             | 16.42                          | 8.92                           | 7.88 | 0.33 | 7.23 | 2.08 | 1.85 | 4.23 | 0.83            | 1.24 | 101.39 |
| B. | 54.94            | 0.28             | 19.36                          | 8.68                           | 6.48 | 0.06 | 6.27 | 2.16 | 0.73 | 3.14 | 0.04            | 2.16 | 99.29  |
| C. | 51.08            | 1.24             | 16.38                          | 4.27                           | 7.33 | 0.31 | 8.12 | 2.07 | 3.63 | 6.12 | 0.05            | 0.78 | 101.38 |

Außerdem Spuren von Cl, in 2. von Fl.

Spec. Gew. a in Stücken, b als Pulver : 1a = 2.6860, 1b = 2.6892, 2a = 2.7130, 2b = 2.7152, 3a = 2.8172, 3b = 2.8214.

Nach F. Sandberger (1) zeigt der Tachylyt vom Säsebühl bei Göttingen eine besonders deutliche Fluidal-structur.

Laven.

A. v. Lasaulx (2) liefert eine Fortsetzung Seiner Untersuchungen der vulcanischen Gesteine der Auvergne (3). Wir entnehmen folgende Analysen :

1. bis 4. Laven des *Puy de Pariou*. 1. *Dartol*. Blaugrau, dicht. Ausgeschieden sind nur kleine Sanidine und Augite, kein Olivin. Das Mikroskop zeigt Oligoklas, Augit, seltener Hornblende und Magneteisen in einer hellen glasigen Grundmasse. 2. *Villars*. Lichtgrau, kryptokrystallinisch, ohne alle Ausscheidungen. In den Poren findet sich Eisenglanz und Glimmer. Die mikroskopische Untersuchung läßt eine glasige Grundmasse mit Plagioklas, wenig Augit und Magneteisen und ganz einzelnen Hornblendenadeln erkennen. Auch Apatit wurde nachgewiesen. 3. Blöcke aus dem vulcanischen Sande. In einer dichten hellgrauen Grundmasse liegt viel Sanidin, Hornblende und kleine Glimmerblättchen. Vergrößert läßt sich eine glasige Grundmasse reich an Krystallnadelchen erkennen und in ihr ausgeschieden gestreifter Feldspath, Hornblende, Augit und Sanidin. 4. Asche. Dieselbe ist sehr reich an Glasmasse und Feldspathbruchstücken; daneben ist Augit, Magneteisen, Hornblende, wenig Glimmer und Hauyn zu erkennen. Auffallend ist der hohe Gehalt an Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

(1) Jahrb. Min. 1871, 622. — (2) Jahrb. Min. 1871, 673. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1865.

Laven.

5. *Puy de la Nugère*. Der bekannte „Baustein von Volvic“. In einer kryptokrystallinischen Grundmasse liegt Sanidin und Hornblende ausgeschieden. Olivin fehlt. Der Angabe von Delesse gegenüber, auch Quarz sei in der Lava enthalten, bemerkt Lasaulx, daß der von ihm selbst gefundene ein granitischer Einschluss gewesen sei. Die Poren sind mit Eisenglanz und Glimmer erfüllt.

6. *Puy de Montchié*. Dunkel, grau oder rothbraun, fein porös. In einer dichten Grundmasse liegt viel Hornblende, selten Feldspath. Unter dem Mikroskop zeigt sich die Grundmasse theils glasig, theils durch Krystalliten und Hornblende krystallinisch, daneben Feldspathprismen, Hornblende und Magneteisen.

7. bis 11. *Ältere Trachyte*. 7. *Rigolot-haut*. Den Laven von Volvic und Pariou sehr ähnlich. Sanidin, Hornblende, titanhaltiges Magnet-eisen, Augit (Diopsid?) und Titanit liegen in einer grauen Grundmasse, die sich im Dünnschliff in ein halb glasiges, halb krystallinisches Gemenge auflöst, worin Oligoklas und Hornblende erkennbar ist. Die großen Sanidine sind reich an Einschlüssen. 8. *Durbise*. Gegen das vorige Gestein ist die Hornblende etwas zurücktretend. In den Poren Glimmer und selten Tridymit. 9. *Puy Capucin*. Hellgelb, porös, wenig hart. In einer unter dem Mikroskop halb krystallinisch halb glasig erscheinenden Grundmasse liegen grauweiße Feldspathe, Hornblende, Glimmer, wenig Magneteisen, in den Poren Tridymit. 10. Blöcke vom Puy Capucin und der Vallée de la cour, wohl Auswürflinge. Das Gestein stellt ein zerbröckelndes feinkörniges Gemenge von Sanidin und Hornblendeprismen dar, zwischen welche sich nur wenig Glasmasse reich an Dampfporen einschiebt. 11. Ebenfalls Auswürflinge vom *Ravin des Egravats*, in Tuff eingelagert. In einer durchaus glasigen Bimsstein-Grundmasse liegen Sanidintafeln, reich an Einschlüssen, einzelne Hornblendeprismen von eigenthümlicher, an Aktinolith erinnernder Structur, grüne Augite und viel Glimmer. Lasaulx führt für die Gesteinsvarietät den Namen *Sanidin-Bimsstein* ein.

|     | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO  | CaO  | MgO  | KO   | NaO  | HO   | Summe                | Sp. G. |
|-----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|----------------------|--------|
| 1.  | 54.62            | 18.73                          | 10.09                          | —                              | —    | 7.31 | 2.68 | 3.02 | 2.91 | 0.52 | 99.88                | 2.85   |
| 2.  | 57.51            | 16.83                          | 10.40                          | —                              | —    | 6.54 | 1.89 | 2.21 | 3.86 | 0.43 | 99.67                | 2.69   |
| 3.  | 61.21            | 18.15                          | 6.72                           | —                              | —    | 4.30 | 1.93 | 2.82 | 5.12 | 0.32 | 100.57               | 2.651  |
| 4.  | 56.50            | 18.55                          | 5.80                           | 4.58                           | —    | 6.21 | 2.05 | 3.77 | 2.36 | —    | 99.82                | 2.61   |
| 5.  | 61.92            | 19.51                          | 5.01                           | —                              | Spur | 4.28 | 1.20 | 2.51 | 5.63 | 0.32 | 100.38               | 2.718  |
| 6.  | 52.31            | 17.83                          | 13.63                          | —                              | 0.29 | 6.11 | 3.68 | 2.46 | 3.41 | 0.25 | 99.97                | 2.82   |
| 7.  | 53.33            | 18.21                          | 9.87                           | —                              | —    | 7.56 | 3.50 | 3.42 | 5.24 | 0.45 | 101.58               | 2.63   |
| 8.  | 54.42            | 18.31                          | 8.52                           | —                              | —    | 6.91 | 3.42 | 2.61 | 5.55 | 0.58 | 100.42               | 2.63   |
| 9.  | 58.34            | 18.14                          | 10.03                          | —                              | —    | 3.94 | 2.31 | 3.02 | 3.83 | 0.72 | 100.38               | 2.59   |
| 10. | 56.01            | 18.92                          | 9.80                           | —                              | —    | 5.96 |      | 5.63 | 3.30 | 0.65 | 100.60 <sup>1)</sup> | 2.62   |
| 11. | 64.29            | 17.02                          | 3.55                           | —                              | —    | 3.45 | 0.93 | 4.52 | 4.82 | 1.25 | 99.83                | 2.491  |

<sup>1)</sup> Incl. 0.33 FeO. Außerdem in Nr. 2., 5. und 6. Spuren von PO<sub>3</sub>, in 5. und 8. von TiO<sub>2</sub>.

Laven.

C. W. C. Fuchs (1) bespricht nach eigenen und fremden Beobachtungen die *Veränderungen in der flüssigen und erstarrenden Lava*, wobei ihm als Typus einer basischen Lava die des Vesuvs, als Repräsentant einer sauren die von Ischia dient. Er unterscheidet die Veränderungen als mechanische (Zertrümmerung, Umschmelzung) und als chemische. Die ersteren führen, obgleich sie eine genaue Altersfolge in den componirenden Mineralien nicht erkennen lassen, zu der Annahme, daß Leucit (2) in der Vesuvlava, Sanidin in der Ischialava zu den ältesten, Solalith in beiden zu den jüngsten Bildungen zählen. Unter den chemischen Veränderungen sind Reductionen häufiger als Oxydationen, Vermehrung der Basicität (besonders durch Aufnahme des in NaO und ClH zerfallenden NaCl) häufiger als die Entführung der Basen durch saure Dämpfe. Die vielbesprochenen Kalkfragmente, welche bald gänzlich, bald äußerlich in Marmor umgewandelt erscheinen, sind nach ihm nicht in Lava, sondern in leucitfreie Tuffbreccie eingebettet, wodurch der „Beweis für die feurige Metamorphose hinfällig werden würde.“

Sediment-  
gesteine.  
Kalkstein

O. Rummel (3) analysirte die Schichtenreihe ober-silurischer Kalksteine von Dworec bei Prag.

Die im Folgenden gegebenen Bezeichnungen beziehen sich auf die von Barrande angenommenen Etagen. Das mit V bezeichnete Gestein Nr. 5. ist ein Verwitterungsproduct des Kalkes E<sub>2</sub>.

|                      | CaCO <sub>3</sub> | MgCO <sub>3</sub> | Ca <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> <sup>1)</sup> | X <sup>2)</sup> | Y <sup>3)</sup> | HO   | Summe  |
|----------------------|-------------------|-------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|------|--------|
| 1. (G <sub>1</sub> ) | 72.41             | Spur              | 1.39                            | 0.77                           | 0.61                           | 2.43                           | 15.68           | 6.99            | 0.35 | 100.63 |
| 2. (F <sub>2</sub> ) | 89.30             | 8.93              | 0.23                            | 0.61                           | Spur                           | Spur                           | 0.78            | Spur            | 0.13 | 99.96  |
| 3. (F <sub>1</sub> ) | 66.52             | 4.27              | 0.50                            | 0.05                           | 1.04                           | 2.03                           | 15.32           | 10.32           | 0.28 | 100.33 |
| 4. (E <sub>2</sub> ) | 89.41             | 0.95              | 0.14                            | 0.58                           | 1.20                           | 0.19                           | 2.12            | 5.10            | 0.17 | 99.81  |
| 5. (V)               | 13.99             | 1.09              | 0.29                            | 3.21                           | 2.37                           | 1.62                           | 65.20           | 8.89            | 2.34 | 99.00  |
| 6. (E <sub>1</sub> ) | 69.76             | 1.10              | 1.06                            | 0.57                           | 0.60                           | 1.54                           | 14.76           | 10.06           | 0.54 | 99.99  |

<sup>1)</sup> Lösliche SiO<sub>2</sub>. — <sup>2)</sup> Unlöslicher Rückstand. — <sup>3)</sup> Bitumen.

Außerdem Spur von Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Nr. 2, von SO<sub>3</sub> in Nr. 1.

(1) Min. Mitth. 1871, 65; Jahrb. Min. 1872, 540. — (2) Vgl. hierzu G. v. Rath in Zeitschr. geol. Ges. 23, 727. — (3) Aus den Prager Technischen Blättern in Verh. geol. Reichsanst. 1871, 818.

In Fortsetzung der Untersuchungen württembergischer Kalkstein.  
Gesteine und ihrer Verwitterungsproducte (1) analysirten  
E. Wolff und R. Wagner (2) den grobsandigen Lias-  
kalkstein von Ellwangen. Aus dem reichen analytischen  
Material der Abhandlung, welche die Verwitterungsprocesse  
des Gesteins erschöpfend schildert, können wir wegen  
Raummangels nur die folgenden vier Analysen entnehmen :

1. Unverwitterter, aber stark zerklüfteter Kalkstein, ungleich an  
Gehalt von Sand und Thon und Petrefacten (vorwaltend Gryphiten).
2. Plattenförmige Gesteinsbröckchen, braungelb gefärbt, dem Kalk-  
stein 1. lose aufliegend oder im Untergrund des Kulturbodens verbreitet.
3. Untergrund des Kulturbodens, braunroth, fast humusfrei.
4. Ackerkrume, durch etwas Humus dunkler gefärbt, als der Unter-  
grund.

Sämmtliche Proben wurden zuerst mit kalter sodann mit heißer  
concentrirter Salzsäure behandelt, ferner mit concentrirter Schwefelsäure  
ausgezogen und endlich mit Flusssäure aufgeschlossen. Mit Uebergehung  
der Werthe dieser Partialanalysen, geben wir nur die procentischen  
Verhältnisse der einzelnen Bestandtheile für alle Lösungen in Summa.

|                          | 1.       | 2.       | 3.       | 4.       |
|--------------------------|----------|----------|----------|----------|
| Wasser und Glühverlust   | 1.2010   | 3.6580   | 7.6970   | 8.9362   |
| Kieselsäure unlöslich    | 15.0918  | 40.1820  | 54.5304  | 55.4569  |
| „ löslich                | 1.0439   | 1.6629   | 11.2359  | 11.7193  |
| Thonerde löslich         | 0.6199   | 1.1633   | 7.2517   | 7.9048   |
| „ unlöslich              | 0.1301   | 0.1026   | 0.8073   | 1.0710   |
| Eisenoxyd                | 0.0920   | 8.7048   | 9.3985   | 8.1769   |
| Kohlensaures Eisenoxydul | 2.8463   | —        | —        | —        |
| Manganoxydoxydul         | 0.3633   | 0.6017   | 0.7600   | 0.6600   |
| Kohlensaurer Kalk        | 77.1607  | 43.1071  | 6.2362   | 2.6400   |
| Kohlensaure Magnesia     | 1.0487   | 0.7210   | 0.3717   | 0.3927   |
| Kalk                     | 0.0134   | 0.0255   | 0.1027   | 0.1515   |
| Magnesia                 | 0.0148   | 0.0371   | 0.3884   | 0.3740   |
| Phosphorsäure            | 0.1963   | 0.5304   | 0.4833   | 0.4650   |
| Schwefelsäure            | 0.0166   | 0.0475   | 0.0493   | 0.0583   |
| Kali                     | 0.1487   | 0.1641   | 1.2151   | 1.5473   |
| Natron                   | 0.0682   | 0.0579   | 0.2408   | 0.3429   |
| Summe                    | 100.0452 | 100.7659 | 100.7633 | 99.8963. |

(1) Vgl. Jahresber. f. 1865, 924. — (2) Württemb. naturw. Jahres-  
hefte 27, 66.



. Dolomit.

E. v. Gorup-Besanez (1) analysirte zwei Dolomite der fränkischen Schweiz, die 57·32 resp. 57·21 Proc.  $\text{CaCO}_3$  enthielten, sich also den normalen Dolomiten nähern, deren Formel 54·34 Proc.  $\text{CaCO}_3$  beansprucht. Im Zusammenhange mit Quellenanalysen (siehe daselbst) untersuchte Er ferner die Löslichkeit des Normaldolomits in kohlensaurem Wasser. Er fand :

|                    | $\text{SiO}_2$ | $\text{FeCO}_3$ | $\text{CaCO}_3$ | $\text{MgCO}_3$ |
|--------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| vor der Extraction | 1·080          | 1·651           | 55·058          | 40·992          |
| nach „ „           | 0·841          | 0·892           | 55·410          | 41·428.         |

In einem Liter der Extractionsflüssigkeit nach 5, 8 und 21 Tagen :

|                 | im Liter |        |          | in 100 Th. des Rückstandes |       |          |
|-----------------|----------|--------|----------|----------------------------|-------|----------|
|                 | nach 5   | 8      | 21 Tagen | nach 5                     | 8     | 21 Tagen |
| $\text{CaCO}_3$ | 0·1200   | 0·1884 | 0·2314   | 56·74                      | 55·85 | 57·54    |
| $\text{MgCO}_3$ | 0·0982   | 0·1054 | 0·1710   | 43·26                      | 44·15 | 42·46.   |

Diese Experimente und einige der unten gegebenen Quellenanalysen beweisen, daß Normaldolomite *unverändert* in Lösung gehen, eine Erscheinung, die nach Gorup aber auch für die kalkreichen Dolomite wahrscheinlich ist. Endlich stellte Er eine Reihe Experimente an, um zu beweisen, daß sich dolomitische Lösungen verhalten wie *Gemenge* der beiden Carbonate, und nie, wie G. Bischof (2) für möglich hält, Bitterspath absetzen :

1. Krystalle, aus Dolomitwasser beim Stehen an der Luft ausgeschieden. 2. Krystalle aus mit Kohlensäure imprägnirtem Dolomitwasser abgesetzt. 3. Nach Abdampfen bis auf die Hälfte : a. Absatz, b. eingedampftes Filtrat. 4. a. Absatz aus dolomitischem Quellwasser, bis zur Hälfte eingedampft. b. Absatz nach Eindampfen bis zu einem sehr kleinen Volumen.

|                 | 1.    | 2.    | 3a.   | 3b.   | 4a.   | 4b.    |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| $\text{CaCO}_3$ | 89·57 | 91·58 | 93·43 | 12·01 | 91·19 | 10·88  |
| $\text{MgCO}_3$ | 10·43 | 8·42  | 6·57  | 87·99 | 8·81  | 89·17. |

(1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 9, 280. — (2) Lehrb. der chemischen und physikalischen Geologie 2. Aufl., 2, 78.

C. Schmidt (1) untersuchte das *G'hel i G'iveh*, eine aus der südpersischen Salzsteppe Kirman stammende *elbare Erde* :

Dolomit.

|                      |                      |                  |                      |                      |         |                                |                                |
|----------------------|----------------------|------------------|----------------------|----------------------|---------|--------------------------------|--------------------------------|
| MgO, CO <sub>2</sub> | CaO, CO <sub>2</sub> | NaCl             | NaO, SO <sub>2</sub> | NaO, CO <sub>2</sub> | MgO, HO | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 66.968               | 23.634               | 3.542            | 0.298                | 0.598                | 1.311   | 0.092                          | 0.227                          |
| SiO <sub>2</sub>     | HO <sup>1)</sup>     | HO <sup>2)</sup> | Summe                |                      |         |                                |                                |
| 0.765                | 1.153                | 1.422            | 100.                 |                      |         |                                |                                |

<sup>1)</sup> Bei 120°. — <sup>2)</sup> Hygroskopisch.

Die beinahe vollständige Löslichkeit in verdünnter Essigsäure beweist, daß ein bloßes Gemenge der Carbonate, kein Dolomit vorliegt. Schmidt stellte Lösungsversuche mit kohlensaurem Wasser an. Von 100 g der Erde waren nach Einwirkung von 1417 l Wasser :

|          |                   |                   |      |                   |                   |                                |                                |                  |        |
|----------|-------------------|-------------------|------|-------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|--------|
|          | CaCO <sub>3</sub> | MgCO <sub>3</sub> | NaCl | NaSO <sub>4</sub> | NaCO <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Summe  |
| gelöst   | 16.50             | 53.79             | 4.43 |                   |                   | —                              |                                |                  | 74.72  |
| ungelöst | 7.14              | 15.06             | —    |                   |                   | 1.08                           |                                |                  | 28.28. |

Beim Eindampfen bilden sich erst Kalkhäutchen, dann solche von Magnesiicarbonat; eine Erscheinung, die von Schmidt ebenfalls als Beweis der Abwesenheit von Dolomit gedeutet wird, während sie nach den eben referirten Untersuchungen v. Gorup-Besanez's auch bei Präexistenz eines solchen eintreten würde.

H. Wieser (2) fand in einem bitumenreichen Kalkmergel von der Jodquelle in Hall, Oesterreich, an a) in Salzsäure löslichen, b) an unlöslichen Stoffen :

Mergel.

|    |                  |                 |      |                                |       |      |      |      |                    |        |
|----|------------------|-----------------|------|--------------------------------|-------|------|------|------|--------------------|--------|
|    | SiO <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | FeO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | NaO  | C    | HO                 | Summe  |
| a. | 0.96             | 37.92           | 0.78 | 0.82                           | 38.94 | 3.97 | 2.50 | 0.59 | 1.93 <sup>1)</sup> | 99.88. |
| b. | 7.34             | —               | 0.61 | 2.83                           | 0.69  | —    | —    |      |                    |        |

<sup>1)</sup> Hiervon 0.49 bei 100°, 0.09 bei 150°, der Rest beim Glühen.

Ein tertiärer Mergel, weißgrau, mit graublauen Thonen wechsellagernd von der Lossener Höhe bei Löwen, Schlesien, enthält nach R. Büttner (3) :

(1) N. Petersb. Acad. Bull. 1868, 205. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 112. — (3) Das untere Flußgebiet der Glatzer Neisse, Breslau, 5.

Sand 0·9, Thon 75·5, Eisenoxydhydrat 1·5, kohlens. Kalk 19·3, kohlens. Magnesia 2·6. Summe 99·8.

**Schieferthon.**

Ch. M è n e (1) analysirte 37 Proben von Schieferthonen aus der Steinkohlenformation Frankreichs, Belgiens, Deutschlands und Englands. Wegen Raummangels müssen wir von der Reproduction der Analysenreihe absehen.

**Sandstein.**

P. Sch weitzer (2) publicirt eine Reihe von Analysen der Sandsteine von den sogen. Pallisaden-Felsen, New-Jersey, welche den Trapp unterteufen und nach ihm wesentlich aus Quarz und Albit, durch Opalsubstanz verkittet, bestehen. Die Bauschanalysen ergaben :

1. Haverstraw. Roth, spec. Gew. 2·608.
2. Newark. Grau, sehr feinkörnig, spec. Gew. 2·589.
3. Haverstraw. Roth, grobkörnig, 100 Fuß unter dem Trapp.
4. Unbekannter Fundort, reich an Kieselkupfer.
5. Newark. Dunkelbraunrother Schiefer, spec. Gew. 2·839.

|    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | NaO  | HO   | Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Cu   | Summe  |
|----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|------|--------------------------------|--------------------------------|------|--------|
| 1. | 77·70            | 11·81                          | 1·89                           | 0·55 | 0·43 | 6·89 | 0·82 | Spur                           | —                              | —    | 100·09 |
| 2. | 80·53            | 9·92                           | 1·99                           | 0·63 | 0·63 | 5·67 | 1·14 | Spur                           | —                              | —    | 100·51 |
| 3. | 78·79            | 11·32                          | 3·75                           | 1·67 | 1·32 | 6·90 | 1·24 | Spur                           | —                              | —    | 99·99  |
| 4. | 75·95            | 9·52                           | 0·26                           | 0·03 | 0·22 | 8·62 | 8·79 | 0·28                           | Spur                           | 6·52 | 100·19 |
| 5. | 44·88            | 20·29                          | 16·46                          | 5·10 | 5·20 | 2·42 | 5·55 | Spur                           | 0·62                           | —    | 100·52 |

Aus den Partialanalysen des löslichen und unlöslichen Antheils, von deren Reproduction wir absehen müssen, berechnet Sch weitzer den Gehalt an Albit, Quarz und löslicher Kieselsäure, wozu in Nr. 4 noch 14·38 Proc. Kieselkupfer tritt. Das Eisen in Nr. 5 dürfte als Limonit im Gesteine enthalten sein. — Gegen den vom Analytiker angeblich auf H. Wurtz's Autorität hin für die fraglichen Gesteine angewandten Namen „Felsit“ verwahren sich J. D. Dana (3) und H. Wurtz (4) selbst.

Bei Gelegenheit einer Schilderung der die Buntsandsteinformation Thüringens zusammensetzenden Gesteine

(1) Compt. rend. 73, 868. — (2) Am. Chemist [2] 3, 23. — (3) Sill. Am. J. [8] 3, 459. — (4) Am. Chemist [2] 3, 258.

giebt R. Lincke (1) folgende quantitative Analysen von Sandsteinen und deren Zwischenlagen :

I. Kaolinsandstein am Eisenberg. II. Weißer Sandstein oberhalb der Schneidemühle bei Jena. III. Weißer Sandstein oberhalb der Rasenmühle bei Jena. IV. Rother Sandstein bei Wogau. V. Weißer Sandstein von Harpersdorf. VI. Weißer Sandstein aus dem Rodathale bei Lippersdorf. VII. Lettiger Sand zwischen Jena und Wöllnitz. VIII. Rothe lettige Zwischenlagen im Sande bei Rothenstein. In I. V. und VI. nicht unbeträchtliche Spuren von KO. Auch PO<sub>5</sub> fand der Verfasser öfters, so namentlich im Sandstein der Ziegenhainer Höhle, von den Ronneburger Höhen und in verschiedenen Lagen von Harpersdorf. Hexagonale Säulchen im Sandsteine, ist Er deshalb geneigt, als Apatit aufzufassen. Im Allgemeinen herrschen in den oberen Schichten thonige und kaolinige, in den mittleren kalkige und dolomitische, in den unteren eisenoxydhaltige Cemente vor. Die componirenden Quarzkörner sind fast durchgängig krystallinisch und lassen P.∞P. erkennen. Genetisch erklärt Lincke die Sandsteine für Trümmergesteine granitischen Materials.

|       | A.                      |                         |                         |                                |                                | B.                             |                  |        |         |         |
|-------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|--------|---------|---------|
|       | CaO,<br>CO <sub>2</sub> | MgO,<br>CO <sub>2</sub> | FeO,<br>CO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | HO     | C.      | D.      |
| I.    | 0.0355                  | 0.0300                  | 0.0240                  | 0.0585                         | —                              | 0.6392                         | 1.0140           | 0.1780 | 97.9970 | 0.0238  |
| II.   | 0.2172                  | 0.1699                  | —                       | 0.4777                         | 0.1031                         | —                              | —                | 0.9400 | 97.9853 | 0.1068  |
| III.  | 0.5470                  | 0.0262                  | —                       | 0.2114                         | 0.0733                         | —                              | —                | 0.1200 | 98.8397 | 0.1824  |
| IV.   | 1.1839                  | 0.0674                  | —                       | 0.1511                         | 0.1511                         | —                              | —                | 0.5380 | 97.7919 | 0.1166  |
| V.    | 1.8268                  | 3.1517                  | —                       | 0.2433                         | 2.2992                         | 0.8740                         | 1.1870           | 0.6710 | 89.2422 | 0.5548  |
| VI.   | 3.9709                  | 3.2779                  | —                       | 0.7614                         | 0.2854                         | 0.9420                         | 1.2320           | 1.1090 | 86.4945 | 1.9769  |
| VII.  | 1.3462                  | 0.9591                  | —                       | 0.6642                         | 0.5350                         | —                              | —                | 1.3690 | 94.5181 | 0.6784  |
| VIII. | 0.8211                  | 0.2642                  | —                       | 0.3316                         | 0.6287                         | —                              | —                | 0.6287 | 96.0640 | 1.2607. |

A. in HCl löslich, B. mit SO<sub>3</sub> und NaO. CO<sub>2</sub> aufgeschlossen, C. unlöslich  
D. Verlust. Spuren von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Antheile B. der Proben I., V. und VI.

E. E. Schmid (2) analysirt die schaligen Sandsteine mit Fischschuppen, Zähnen und Knochen, welche im östlichen Thüringen im obersten Muschelkalk, gelegentlich mit Glaukonit gemengt, auftreten. Neben einem reichen Gehalte an Carbonaten lassen sie Quarz (∞P. P), Feldspath, Glimmer neben Zersetzungsgries erkennen, A. sind die in HCl löslichen, B. die unlöslichen Bestandtheile :

(1) Jahrb. Min. 1871, 15. — (2) Zeitschr. geol. Ges. 22, 478;  
Jahrb. Min. 1872, 651.

| Sandstein. | CaO   | MgO  | KO                 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CO <sub>2</sub> | PO <sub>5</sub> | SiO <sub>2</sub> | HO   | Summe   |
|------------|-------|------|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|------------------|------|---------|
| A.         | 12.33 | 0.54 | 0.11               | 0.58                           | 2.09                           | 10.15           | 0.89            | —                | 0.10 | 100.34. |
| B.         | 2.42  | 0.54 | 2.42 <sup>1)</sup> | 6.67                           | Spur                           | —               | —               | 61.02            | 0.48 |         |

<sup>1)</sup> Incl. etwas Natron.

Die mineralogische Zusammensetzung berechnet Schmid hiernach folgendermaßen :

|                        |       |                                 |   |   |         |
|------------------------|-------|---------------------------------|---|---|---------|
| Hygroskopisches Wasser | .     | .                               | . | . | 0.10    |
| Kohlens. Kalk          | 21.05 | } Kalk mit etwas<br>Knochenerde |   |   |         |
| " Magnesia             | 1.15  |                                 |   |   |         |
| Phosphors. Kalk        | 1.74  |                                 |   |   |         |
| Eisenoxydhydrat        | .     | .                               | . | . | 2.44    |
| Feldspath mit Glimmer  | .     | .                               | . | . | 27.33   |
| Quarz                  | .     | .                               | . | . | 46.80   |
| Summe                  |       |                                 |   |   | 100.61. |

Er macht auf die Unterschiede aufmerksam, welche diese Sandsteine von den wesentlich aus Quarzkörnern bestehenden Buntsandsteinen und Lettenkohlsandsteinen trennen.

Derselbe (1) untersuchte den sogen. „weißen Boden“, der in verschiedener Mächtigkeit die Hochflächen Ost-Thüringens zwischen Unstrut und Wethau bedeckt und den besseren Bodenklassen zugerechnet wird. Die in verdünntem HCl und in kohlens. Natron löslichen Theile enthalten neben Spuren von PO<sub>5</sub> : 1) Burkersrode, 2) Burghefeler, 3) Hohndorf ;

|    | HO <sup>1)</sup> | HO <sup>2)</sup> | CaO, CO <sub>2</sub> | MgO, CO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | X <sup>3)</sup> | SiO <sub>2</sub> |
|----|------------------|------------------|----------------------|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|------------------|
| 1. | 0.14             | 3.51             | 0.40                 | 0.01                 | 0.68                           | 0.44                           | 0.02            | 0.03             |
| 2. | 0.51             | 3.10             | 0.51                 | 0.08                 | 0.81                           | 0.43                           | 0.22            | 0.43             |
| 3. | 0.18             | 4.27             | 0.29                 | 0.08                 | 0.73                           | 0.53                           | 0.16            | 0.32             |

<sup>1)</sup> Hygroskopisch. — <sup>2)</sup> Gebunden. — <sup>3)</sup> Humussäure.

Der unlösliche Rückstand der zweiten Probe ergab neben 0.487 Proc. KO :

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | HO   | Summe   |
|------------------|-------------------------------------------------------------------|------|------|------|---------|
| 87.64            | 9.10                                                              | 1.38 | 0.81 | 2.14 | 100.57. |

(1) Zeitschr. geol. Ges. 23, 479; Jahrb. Min. 1872, 651.

Hieraus berechnet Schmid folgende mineralogische Zusammensetzung :

|                                                                                             |         |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Hygroskopisches Wasser . . . . .                                                            | 0.02    |
| Humussäure . . . . .                                                                        | 0.22    |
| Kohlens. Kalk und Magnesia . . . . .                                                        | 0.60    |
| Brauneisenstein . . . . .                                                                   | 1.95    |
| Thon, nach der Formel $4\text{Al}_2\text{O}_3, 9\text{SiO}_2 + 18\text{HO}$ zusammengesetzt | 11.82   |
| Quarz mit wenig Thonerde- und Thonerde-Kalk-Silicat . . .                                   | 87.17   |
| Summe .                                                                                     | 101.28. |

Er macht auf die Schwierigkeit der Klassifikation des Bodens (denn der Quarz ist in zu feinem, leicht aufschwemmbar Zustand, um den Namen „Sand“ zu rechtfertigen), so wie des Bezugs auf den Untergrund (Lehm und Muschelkalk) aufmerksam und ist geneigt, ihn als das Product einer Verschwemmung des Braunkohlensandes des benachbarten Osterlandes anzusehen.

C. Grewingk (1) wies in der Kreideformation bei Grodno, Rußland, ein ungefähr 0.25 m mächtiges Phosphoritlager nach, dessen Knollen aus Quarzsand und Glaukonit mit Phosphorit als Bindemittel bestehen. Die Analyse ergab :

Phosphorit-Sandstein.

|                |                         |                         |              |              |             |              |               |               |               |             |               |               |
|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|-------------|--------------|---------------|---------------|---------------|-------------|---------------|---------------|
| $\text{SiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{CaO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{KO}$ | $\text{NaO}$ | $\text{PO}_5$ | $\text{CO}_2$ | $\text{SO}_2$ | $\text{Fl}$ | $\text{X}^1)$ | $\text{Y}^2)$ |
| 42.965         | 3.575                   | 5.814                   | 20.895       | 0.763        | 0.751       | 0.593        | 16.180        | 2.298         | 0.076         | 1.722       | 4.702         | 0.910         |

<sup>1)</sup> HO und organische Substanz. — <sup>2)</sup> Hygroskopisches Wasser.

In Summe 100.44. Grewingk berechnet hieraus 38.259 Proc. Phosphorit, 5.449 eisenhaltigen Dolomit und 50.334 Quarz, Glaukonit und Alunit.

L. Gruner (2) schildert das Vorkommen der im Gault auftretenden Phosphatknollen von der Perte du Rhône. Sie sind dort an Petrefacten führende Bänke geknüpft und concentriren sich um und in den Versteinerungen, wie ein Vergleich der Analysen derselben mit denen ihrer Umgebung zeigt :

Phosphorit-Concretionen.

(1) Im Auss. Jahrb. Min. 1871, 757. — (2) Bull. soc. géol. [2] 33, 62.

Phosphorit-  
Concretionen

1. Seeigel von Laucrans. 2. Nautilus von Mussel. 3. Gryphaea von Mussel. 4. Ammonites von Laucrans. 5. Inoceramus von Laucrans. 6. bis 8. Mittlere Zusammensetzung der Versteinerungen: 6. von der Perte du Rhône selbst, 7. von Laucrans, 8. von Arlod. 9. Grünsand, in welchem die Versteinerungen enthalten. 10. Rother Sand von der Decke des Lagers. 11. Mittlere Zusammensetzung des Lagers (Sand und Petrefacten gemengt).

|                                | 1.   | 2.   | 3.    | 4.    | 5.    | 6.    | 7.    | 8.    | 9.    | 10.   | 11.   |
|--------------------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 8 CaO, PO <sub>5</sub>         | 70·6 | 65·8 | 52·00 | 46·20 | 38·25 | 57·74 | 44·81 | 43·37 | 5·36  | 3·92  | 11·91 |
| CaO, CO <sub>2</sub>           | 17·4 | 29·6 | 24·25 | 22·80 | 33·55 | 15·10 | 23·51 | 22·65 | 16·08 | 16·85 | 25·36 |
| Grünsand                       | 12·0 | 5·1  | 23·75 | 31·00 | 28·20 | 27·16 | 31·68 | 33·98 | 74·00 | 77·68 | 57·64 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | —    | —    | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 0·46  | Spur  | 4·29  |
| HO                             | —    | —    | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 4·10  | 1·55  | 0·80  |

In der Debatte, die sich über die Herkunft der Phosphorsäure entspann, stimmten Daubrée und Delesse dem Verfasser bei, daß es sich um spätere Infiltrationen handelt. Nach Gruner und Delesse ist die Präexistenz von Knochen u. s. w. wahrscheinlich, Daubrée neigt zur Ansicht, daß die Säure direct Eruptivgesteinen entstammt.

Bohners.

J. Levallois (1) veröffentlicht Bemerkungen über die Bildungsweise und das geologische Alter der Bohnerze.

Emanationen.

A. C. Oudemans jun. (2) analysirte das Gas, welches sich beim Einrammen eines Norton'schen Brunnens zu Delft zuerst mit großer Heftigkeit, später langsamer entwickelte. Er fand auf 0° und 760 mm Druck reducirt 8·2 Vol. Kohlensäure und 91·8 Vol. Sumpfgas mit Spuren von Luft. Die näheren Umstände der Erscheinung und ihre mögliche Entstehungsweise erörtert H. Vogelsang.

Fumarolen.  
Vulkanische  
Effluvescenzen.

G. Tschermak (3) referirt über die A. Scacchi'schen und O. Silvestri'schen Arbeiten, die die Fumarolen des Vesuvs und Aetnas und ihre Producte zum Gegenstande haben. Unter den Namen *Idrociano*, *Dolero-fano*, *Eriocalco* und *Melanotallo* beschreibt Ersterer in

(1) Bull. soc. géol. [2] 28, 182. — (2) Pogg. Ann. 143, 268. — (3) Min. Mitth. 1871, 54; vgl. G. vom Rath, Zeitschr. geol. Ges. 23, 706.

feuchter Luft rasch hinfällige Kuperverbindungen, unter denen die beiden zuerst genannten den Formeln  $\text{CuO}$ ,  $\text{SO}_3$  und  $2\text{CuO}$ ,  $\text{SO}_3$  entsprechen. Das ebenfalls von A. Scacchi beschriebene *Kali-Natronsulfat* (*Aphthalos*) ist im Gegensatz zum rhombischen Glaserit hexagonal. Als wichtigste Entdeckung O. Silvestri's wird die eines *Stickstoffeisens* bezeichnet, das metallisch glänzende Anflüge auf den Laven bildet.

Vulkanische  
Efflorescenzen.

Einer Interpretation der O. Silvestri'schen Analysen vulkanischer Efflorescenzen ward oben (1) Erwähnung gethan.

H. Wolf (2) beschreibt den Lago d'Ansanto, eine Mofette im ehemaligen Königreich Neapel, die sehr heftige Exhalationen von Kohlensäure und Wasserstoff zeigt. Durch Ansammlung von Wassermassen während der regnerischen Jahreszeit haben sich über dem anstehenden Gesteine, einem quarzigen Sandsteine, Schlammmassen gebildet, auf denen sich Ausblühungen vorfinden, die von H. Wieser (3) analysirt wurden. Sie enthielten neben Spuren von  $\text{PO}_5$ :

|                 | FeO  | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | NaO  | $\text{SO}_3$ | Summe | HO                  | Gesamtsumme |
|-----------------|------|-------------------------|------|---------------|-------|---------------------|-------------|
| in HO unlöslich | 0.68 | 1.81                    | —    | —             | 1.99  | 18.66 <sup>1)</sup> | 101.86.     |
| " " löslich     | 9.55 | 16.16                   | 2.50 | 53.00         | 81.21 |                     |             |

<sup>1)</sup> Davon 4 74 Proc. bei 150°, der Rest beim Glühen.

G. Bischof (4) bespricht die Prüfung der Eindampfungsrückstände von Quellwässern *unter dem Mikroskope*, namentlich in Bezug auf die Qualität organischer Beimengungen.

Wasseruntersuchungen.  
gen.  
Allgemeines.

F. Goppelsröder (5) setzte Seine Untersuchungen über den Gehalt an Salpetersäure in atmosphärischen

Atmosphärische Niederschläge.

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 1185; Jahresber. f. 1869, 1274. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 90; Jahrb. Min. 1871, 520. — (3) Verh. geol. Reichsanst. 1871, 131; Jahrb. Min. 1871, 521. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 10, 441. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 10, 259; J. pr. Chem. [2] 4, 139; Jahrb. Min. 1872, 224.



Niederschlägen fort (1) und fand in 98 Proben von in Basel niedergefallenem Regen oder Schnee als Maximum 13·6 Th. Salpetersäure in einer Million Th. Wasser, als Minimum quantitativ unbestimmbare Spuren.

Meerwasser.

J. L. Ekman (2) untersuchte das Meerwasser an der Westküste *Schwedens*. Den Rückstand fand Er in verschiedenen Tiefen fast gleich zusammengesetzt, seine Gesamtmenge dagegen dem spec. Gewicht direct proportional. Es sind die vier Decimalen des spec. Gew. mit 0·013 zu multipliciren, um die Procentzahl des Salzgehaltes zu finden (2·16 Proc. bei 1·0166 spec. Gew.). Die von Ihm nachgewiesene bedeutende Differenz zwischen dem Gehalt des Skagerracks und des Kattegats läßt sich ungezwungen durch die Communication des ersteren mit der salzreichen Nordsee, des letzteren mit der brackischen Ostsee erklären. In dem nördlichen Theile ist der Gehalt an der Oberfläche 2·5 Proc., und selbst da, wo Flüsse einströmen, schon bei 12 Fufs Tiefe; bei 60 Fufs, mitunter schon bei 25 bis 30 Fufs 3 Proc., bei 90 Fufs 3·35, von wo ab er langsam steigt, so daß er erst bei 600 Fufs 3·5 Proc. erreicht. In dem südlichen Meerestheile dagegen findet man an der Oberfläche unter 2 Proc.; 2·5 Proc. treten erst bei 60 Fufs, 3 Proc. bei 90 Fufs Tiefe auf.

C. Schmidt (3) liefert zahlreiche Analysen des Wassers des *Eismeer*es so wie des *Peipus-Sees* und seiner Zuflüsse.

Tiefsee-  
schlamm.

S. P. Sharples (4) analysirte Schlamm und Gesteinproben, die durch das Schleppnetz vom Grunde des Golfstromes zwischen Cuba und Florida gewonnen worden waren.

1. Hart, dunkelfarbig; c. 180 m tief. 2. Mit zerbrochenen Schalen und Korallen untermengt; c. 210 m tief. 3. Bröckliges Gestein, ein Conglomerat von Korallenfragmenten und kalkigem Bindemittel bildend;

(1) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1877. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 749. — (3) N. Petersb. Acad. Bull. 1871, 177. — (4) Sill. Am. J. [3] 1, 168.

c. 335 m tief. 4. Schlamm, von dem durch Hunter (1) untersuchten Tiefseeschlamm durch den geringen Gehalt an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wesentlich verschieden.

|    | $\text{CaCO}_3$ | $\text{Ca}_3\text{PO}_4$ | $\text{SiO}_2$ , <sup>1)</sup> | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{MgCO}_3$ | X <sup>2)</sup> | Summe  | Spec. Gew. |
|----|-----------------|--------------------------|--------------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------|--------|------------|
| 1. | 86.50           | 85.54                    | 0.49                           | 14.77                   | 10.56           | 1.46            | 100.88 | 2.81       |
| 2. | 47.11           | 13.15                    | 1.92                           | 20.23                   | 12.39           | 5.89            | 100.67 | 2.79       |
| 3. | 96.96           | 1.20                     | 2.12                           | Spur                    | —               | Spur            | 100.28 | 2.61       |
| 4. | 85.62           | 0.18                     | 1.52                           | 0.31                    | 4.26            | 8.15            | 100.04 | —          |

<sup>1)</sup> Fast nur aus Kieselnadeln von Schwämmen bestehend. — <sup>2)</sup> Wasser und organische Substanz.

Bei Gelegenheit von Trinkwasseruntersuchungen macht <sup>See- und Flusswasser.</sup> A. Almén (2) auf die Reinheit des Wassers in den größeren Seen und Flüssen *Schwedens* aufmerksam. Es enthält an festen Bestandtheilen: Wener-See 3.62 Proc.; Wetteren-See (beinahe frei von organischen Stoffen) 5.17; Klar-elfven-See 3.66; Dal-elfven-See 5.16 Proc.

H. Vohl (3) liefert Untersuchungen des Rheinwassers bei Cöln.

Die Proben 1., 2. und 3. sind bei sehr niedrigem Pegelstande am 21. October 1870, 4., 5. und 6. bei hohem am 8. November 1870, 7. bei mittlerem Wasserstande nach 17-tägigem Froste am 6. Januar 1871 geschöpft, und zwar 1. und 4. oberhalb der Stadt (oberhalb des Bayenthurmes), 2., 5. und 7. inmitten der Stadt (zwischen den Brücken), 3. und 6. unterhalb der Stadt (unterhalb des Thürmchens). In 10 l waren enthalten in g:

|                        | 1.     | 2.     | 3.     | 4.     | 5.     | 6.     | 7.     |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| A. Suspendirte Stoffe: | 0.4222 | 0.3154 | 0.3829 | 1.4974 | 2.0546 | 1.1666 | 0.1053 |
| Davon Glührückstand:   | 0.1254 | 0.1294 | 0.1670 | 0.0851 | 0.2873 | 0.0239 | 0.0017 |
| B. Gelöste Stoffe:     |        |        |        |        |        |        |        |

|    | NaCl   | KCl                  | $\text{CaSO}_4$ | $\text{CaCO}_3$ | $\text{MgCO}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{PO}_4$ | X <sup>1)</sup> | Y <sup>2)</sup> |
|----|--------|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------------|-------------------------|----------------|---------------|-----------------|-----------------|
| 1. | 0.0407 | Spur                 | 0.3326          | 1.0937          | 0.4313          | 0.0012                  | 0.0010                  | 0.0040         | 0.0061        | 0.5198          | 0.0696          |
| 2. | 0.1425 | 0.0022               | 0.8233          | 1.1578          | 0.4486          | 0.0014                  | 0.0010                  | 0.0038         | 0.0079        | 0.2929          | 0.0676          |
| 3. | 0.1425 | 0.0006               | 0.3910          | 1.2344          | 0.4313          | Spur                    | —                       | 0.0041         | 0.0088        | 0.0055          | 0.0818          |
| 4. | 0.1628 | Spur                 | 0.1576          | 0.5237          | 0.0907          | 0.0012                  | 0.0008                  | 0.0020         | Spur          | 0.6399          | 0.0213          |
| 5. | 0.2442 | Spur                 | 0.3326          | 0.6892          | 0.5069          | 0.0015                  | 0.0010                  | 0.0029         | Spur          | 0.0422          | 0.0695          |
| 6. | 0.1425 | Spur                 | 0.3918          | 1.0868          | 0.4338          | 0.0012                  | 0.0010                  | 0.0021         | Spur          | 0.5180          | 0.0820          |
| 7. | 0.0611 | 0.0008 <sup>3)</sup> | 0.5086          | 1.2207          | 0.5105          | 0.0022                  | 0.0010                  | 0.0009         | 0.0014        | 0.0364          | 0.1064          |

Summe: 1. = 2.5000, 2. = 2.4500, 3. = 2.3000, 4. = 1.6000, 5. = 1.8900, 6. = 2.6592, 7. = 2.4500.

<sup>1)</sup> Organische Substanz. — <sup>2)</sup> Wasser und Verlust. — <sup>3)</sup> KO, als kiesel. Salz.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1381; f. 1869, 1281. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 750. — (3) Dingl. pol. J. 1871, 311; Chem. Centr. 1871, 269; Arch. Pharm. [2] 146, 199.

See- und  
Flusswasser.

Außerdem in allen Proben Spuren von  $\text{NO}_5$ , in 7. solche von  $\text{MnO}$ . Die suspendirten Stoffe bestanden ihrem organischen Theile nach aus stickstoffhaltigen Thier- und Pflanzentüberresten, ihrem anorganischen Antheil nach aus Quarzsand, einschüssigem Thon, Glimmer, kohlensaurem Kalk und Magnesia, Gyps und kleinen Mengen phosphorsaurer Erden.

O. Schneider (1) liefert eine Arbeit über die Entstehung des *totten Meeres*.

Einer ausführlichen Abhandlung E. W. Hilgard's (2) über die geologischen Verhältnisse des *Mississippi-Deltas* und die demselben eigenthümlichen Bildungen der „Mud-lumps“ entnehmen wir die folgende Analysenreihe gasförmiger und wässriger Producte der Mud-lumps, denen des Vergleichs halber eine Gas- und Wasserquelle in New-Orleans, so wie Seewasseranalysen beigegeben sind. Hinsichtlich der Theorien über die Entstehung der frappanten Erscheinung müssen wir auf die Arbeit selbst, so wie auf Lyell (3) verweisen, dessen Anschauungen Hilgard im Allgemeinen theilt :

1. Gas der „Knight's Well“, New-Orleans.
2. Gas von „Marindin's Lump“ im Pass à l'Outre, nördlichster Mündung des Mississippi.

|    | $\text{C}_2\text{H}_4$ | $\text{CO}_2$ | N    | Summe    |
|----|------------------------|---------------|------|----------|
| 1. | 91.81                  | 2.97          | 5.22 | 100.00 . |
| 2. | 86.20                  | 9.41          | 4.39 | 100.00.  |

Wasser der Mud-lumps. a. Gehalt in 100 cbcm, b. in 100 Theilen des Rückstandes. 1. Stake Island, Süd-West-Straße der Mündung. Entwickelt Gas und Wasser, keinen Schlamm, sondern Sand. 2. Nordost-Straße mit sandigem Schlamm. 3. Salt-Spring Island, Nordost-Mündung, theilt mit 2. vermuthlich gleichen Fundort, ward aber im December, 2. im Februar geschöpft. Führt nur wenig sandigen Schlamm. 4. und 5. Aus zwei verschiedenen Ausflussmündungen des Marindin's Lump im Pass à l'Outre. Von einer Reproduction der zum Vergleich

(1) Schulprogramm, Jahrb. Min. 1871, 582. — (2) Sill. Am. J. [3] 1, 238, 356, 425. — (3) Principles of Geology, 10. Aufl., II, 447.

angezogenen Analysen sehen wir ab, weil die betreffende Tabelle mit uncorrigirbaren Fehlern behaftet ist.

|     | NaCl   | KCl    | CaCl   | MgCl                 | CaSO <sub>4</sub> | CaCO <sub>3</sub> | MgCO <sub>3</sub> | FeCO <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Summe   |
|-----|--------|--------|--------|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|---------|
| 1a. | 2.5374 | 0.0280 | 0.0725 | 0.4685               | 0.0007            | 0.0011            | 0.0446            | 0.0158            | 0.0007           | 3.1643  |
| b.  | 80.060 | 0.884  | 2.287  | 14.624               | 0.022             | 0.035             | 1.407             | 0.499             | 0.022            | 99.840  |
| 2a. | 2.7847 | 0.0441 | 0.0342 | 0.4475               | —                 | 0.0818            | 0.0447            | 0.0121            | —                | 3.2986  |
| b.  | 81.937 | 1.297  | 1.006  | 13.168               | —                 | 0.921             | 1.315             | 0.356             | —                | 100.000 |
| 3a. | 2.7751 | 0.0441 | 0.0638 | 0.3945               | —                 | 0.0001            | 0.0724            | —                 | 0.0012           | 3.3512  |
| b.  | 82.809 | 1.316  | 1.903  | 11.773               | —                 | 0.003             | 2.160             | —                 | 0.036            | 100.000 |
| 4a. | 1.2439 |        | 0.0018 | 0.1962               | 0.0069            | 0.0695            | 0.0392            | 0.0119            | 0.0083           | 1.5727  |
| b.  | 79.094 |        | 0.114  | 12.475               | 0.439             | 4.419             | 2.492             | 0.757             | 0.210            | 100.000 |
| 5a. | 1.7544 | 0.0166 | 0.0649 | 0.2518 <sup>1)</sup> | —                 | 0.0230            | 0.0745            | 0.0128            | 0.0080           | 2.2010  |
| b.  | 79.708 | 0.754  | 2.947  | 11.440               | —                 | 1.045             | 3.385             | 0.582             | 0.139            | 100.000 |

<sup>1)</sup> Im Original steht fälschlich 0.1259.

Spec. Gew. 1. = 1.02388; 2. = 1.0244; 4. = 1.01196; 5. = 1.01689.

E. v. Gorup-Besanez (1) analysirte Quellen des *Frankenjura*. Ueber die aus diesen Untersuchungen gezogenen Folgerungen vergleiche „Dolomit“ (2):

1. Breitenbach. 2. Gasseldorf. 3. Streitberg. 4. Muggendorf. 5. Sachsenmühle. 6. Faulbrunnen an der Sachsenmühle. 7. und 8. Stampfersmühle. 9. bis 11. Behringersmühle. 12. Wölmerbrunnen. 13. Ochsenbrunnen. 14. Tüchersfeld. 15. Pottenstein. 16. Weiherthal. 17. Wasser der Wiesent. 18. Wasser der Püttlach. — Nr. 1. entstammt dem braunen Jura, Nr. 2. der Grenzregion zwischen Dolomit und weißem Jura, alle übrigen Quellwässer dem Dolomite. Außer den quantitativ bestimmten Stoffen treten Cl, Fe, Alkalien und organische Substanzen in Spuren auf, SO<sub>2</sub> fehlt.

|    | In 1 Liter       |                   |                   |        | Rückstand<br>direct best. | In 100 Th.<br>Rückstand |                   |
|----|------------------|-------------------|-------------------|--------|---------------------------|-------------------------|-------------------|
|    | SiO <sub>2</sub> | CaCO <sub>3</sub> | MgCO <sub>3</sub> | Summe  |                           | CaCO <sub>3</sub>       | MgCO <sub>3</sub> |
| 1. | 0.0052           | 0.1944            | 0.0226            | 0.2222 | 0.2334                    | 89.58                   | 10.42             |
| 2. | 0.0066           | 0.2264            | 0.0288            | 0.2618 | 0.2560                    | 88.71                   | 11.29             |
| 3. | 0.0064           | 0.1678            | 0.1234            | 0.2976 | 0.3004                    | 57.62                   | 42.38             |
| 4. | 0.0059           | 0.1223            | 0.0907            | 0.2189 | 0.2640                    | 57.41                   | 42.59             |
| 5. | 0.0058           | 0.1360            | 0.1044            | 0.2462 | 0.2576                    | 56.57                   | 43.43             |
| 6. | 0.0120           | 0.1792            | 0.1014            | 0.2926 | 0.2816                    | 63.86                   | 36.14             |
| 7. | 0.0060           | 0.1800            | 0.0912            | 0.2272 | 0.2342                    | 58.77                   | 41.23             |
| 8. | 0.0050           | 0.1290            | 0.0884            | 0.2224 | 0.2392                    | 59.34                   | 40.66             |

(1) Ann. Chem. Pharm. Ergänzungsbd. 3, 230. In Analyse Nr. 16 ein uncorrigirbarer Druckfehler. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 1214.

Deutsche.

|     | In 1 Liter           |                   |                   |        |                           | In 100 Th.        |                   |
|-----|----------------------|-------------------|-------------------|--------|---------------------------|-------------------|-------------------|
|     | SiO <sub>2</sub>     | CaCO <sub>3</sub> | MgCO <sub>3</sub> | Summe  | Rückstand<br>direct best. | CaCO <sub>3</sub> | MgCO <sub>3</sub> |
| 9.  | 0.0054               | 0.1682            | 0.1218            | 0.2954 | 0.2864                    | 58.00             | 42.00             |
| 10. | 0.0062               | 0.1588            | 0.1074            | 0.2724 | 0.2820                    | 59.65             | 40.35             |
| 11. | 0.0068               | 0.1668            | 0.1096            | 0.2832 | 0.2864                    | 60.34             | 39.66             |
| 12. | 0.0120               | 0.1640            | 0.1308            | 0.3068 | 0.3186                    | 55.56             | 44.44             |
| 13. | 0.0062               | 0.2004            | 0.0786            | 0.2852 | 0.2928                    | 71.82             | 28.18             |
| 14. | 0.0086               | 0.2022            | 0.1006            | 0.3114 | 0.2850                    | 66.78             | 33.22             |
| 15. | 0.0060               | 0.1536            | 0.0928            | 0.2524 | 0.2598                    | 62.34             | 37.66             |
| 16. | 0.0050               | 0.1450            | 0.0926            | 0.2434 | 0.2404                    | 61.02             | 38.98             |
| 17. | 0.0050 <sup>1)</sup> | 0.1864            | 0.0792            | 0.2706 | 0.2372                    | 70.18             | 29.82             |
| 18. | 0.0054               | 0.1774            | 0.0852            | 0.2680 | 0.2351                    | 67.56             | 32.44.            |

<sup>1)</sup> Im Original steht fälschlich 0.0500.

R. Bunsen (1) giebt die nach den entwickelten Bestimmungen- und Berechnungsmethoden angestellten 38 Analysen der Quellen von Petersthal, Antogast, Freyersbach, Oppenau, Sulzbach, Rippoldsau, Griesbach, Grenzach, Badenweiler, Rothenfels, Säckingen, Baden, Hubbad, Erlensbad und Langenbrücken.

Uloth (2) fand im Wasser des Karlsbrunnens zu *Bad Nauheim* außer Spuren von MnO, ZnO, LiO, AsO<sub>5</sub>, NO<sub>5</sub> und organischer Substanz, auf 1 l bezogen an g :

|                   |                   |                                 |                   |         |                               |                               |         |
|-------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|---------|-------------------------------|-------------------------------|---------|
| CaCO <sub>3</sub> | FeCO <sub>3</sub> | SrSO <sub>4</sub>               | CaSO <sub>4</sub> | AmCl    | KCl                           | NaCl                          | MgCl    |
| 0.6608            | 0.0110            | 0.0087                          | 0.2277            | 0.0118  | 0.0781                        | 9.8600                        | 0.2040. |
| CaCl              | MgBr              | Fe <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub>  | Summe   | CO <sub>2</sub> <sup>1)</sup> | CO <sub>2</sub> <sup>2)</sup> |         |
| 1.0578            | 0.0014            | 0.0002                          | 0.0087            | 12.1247 | 0.2949                        | 1.4282.                       |         |

<sup>1)</sup> Halbgebunden. — <sup>2)</sup> Frei.

Auf Volumina berechnet giebt die freie Kohlensäure 721.735 cbcm bei 0° und 760 mm Druck. Temperatur der Quelle 15°. Spec. Gew. = 1,00895 bei 15°.

R. Fresenius (3) publicirt die Analysen der *Victoriaquelle* (A.) und der *Römerquelle* (B.) in Bad Ems. Die

(1) Zeitschr. anal. Chem. 10, 391; vgl. diesen Bericht S. 873. —

(2) N. Jahrb. Pharm. 33, 82. — (3) Jahrbücher des Nassauischen Vereins f. Naturkunde 25 und 26, 347 u. 361.

Wässer enthalten in 1000 Th. neben Spuren von  $\text{BO}_3$ ,  $\text{CsO}$ ,  $\text{RO}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{N}$ , so wie  $\text{HS}$  in A. : Deutsche.

|                                | A.       | B.       |
|--------------------------------|----------|----------|
| Kohlens. Natron . . . .        | 1.427510 | 1.537380 |
| „ Lithion . . . .              | 0.000888 | 0.001784 |
| „ Ammoniak . . . .             | 0.004202 | 0.005614 |
| Schwefels. Natron . . . .      | 0.018154 | 0.022056 |
| Chlornatrium . . . .           | 0.961721 | 1.079170 |
| Bromnatrium . . . .            | 0.000286 | 0.000315 |
| Jodnatrium . . . .             | 0.000003 | 0.000048 |
| Phosphors. Natron . . . .      | 0.000089 | 0.000302 |
| Schwefels. Kali . . . .        | 0.045095 | 0.047443 |
| Kohlens. Kalk . . . .          | 0.147000 | 0.153621 |
| „ Baryt . . . .                | 0.000430 | 0.000687 |
| „ Strontian . . . .            | 0.001170 | 0.000805 |
| „ Magnesia . . . .             | 0.128824 | 0.135490 |
| „ Eisenoxydul . . . .          | 0.001314 | 0.003058 |
| „ Manganoxydul . . . .         | 0.000183 | 0.000208 |
| Phosphors. Thonerde . . . .    | 0.000134 | 0.000120 |
| Kieselsäure . . . .            | 0.048400 | 0.049649 |
| Summe                          | 2.785408 | 3.037700 |
| Kohlensäure halbgebunden . . . | 0.728175 | 0.781969 |
| „ völlig frei . . . .          | 1.200259 | 0.885928 |
| Summe aller Bestandtheile      | 4.713837 | 4.705597 |

In Volumina berechnet auf 1000 cbcm Wasser bei Quellentemperatur und Normaldruck :

|                                           | A.                        | B.          |
|-------------------------------------------|---------------------------|-------------|
| Kohlensäure frei . . . .                  | 673.20 cbcm               | 525.27 cbcm |
| „ frei und halbgebunden . . .             | 1081.60 „                 | 988.90 „    |
| A.                                        | B.                        |             |
| Spec. Gewicht 1.00328 bei 14.5° Lufttemp. | 1.00327 bei 20° Lufttemp. |             |
| Temperatur 27.9° „ 12° „                  | 44.5° „ 17.5° „           |             |

R. Bluhme (1) giebt eine Zusammenstellung von 44 Wasseranalysen, die sich auf Rheinwasser und Brunnen *Bonns* beziehen. Die Angaben beschränken sich auf Gesamtgehalt an festen Bestandtheilen und auf Härtebestimmungen.

(1) Verh. des naturhistorischen Vereins der preuss. Rheinlande und Westphalens 28, 288.

Deutsche. Steinbrück  
führte Analysen, v  
ragoczi bei Halle  
halten :

$\text{SiO}_2$   $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\text{FeCO}_3$   $\text{KSO}_4$   $\text{CaO}$   
A. 0·0316 0·0212 0·0268 0·8096 0·2  
B. 0·0800 0·0184 0·0406 0·5210 0·1.

<sup>1)</sup> Organische Substanz.

Freie Kohlensäure  
0·2470 g oder 12  
 $B = 11·2^\circ$ . Das  
98·8 Proc. N und C  
C. Aebv (2)  
Städte *Magdeburg*  
Von F. Gopp  
Seiner Arbeit über  
*Basels* vor (4).

Oesterreich-  
Ungarische. A. Bauer (5)  
geführte Analyse d  
109 m über dem M  
reich ob der Enns)  
berges gelegenen  
Luftwärme von 12  
funden :

$\text{CaO}$   
0·0285 (

Die näheren Bestan

$\text{CaCO}_3$   $\text{MgCO}_3$   
0·0419 0·0210

Eine doppelte direc  
ergab :

(1) Arch. Pharm. [2] 145, 97. — (2) Ann. Chem. Pharm. 100, 808. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 10, 376. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1888. — (5) Verb. geol. Reichsanst. 1871, 326.

im September 1870 : 3·96 anorganische, 0·18 organische Stoffe,

„ Mai 1871 : 4·09 „ 0·10 „ „

Oesterreich-  
Ungarische.

Im Anschluß an die von A. Bauer publicirten Analysen (1) unternahm J. Stingl (2) folgende auf Absätze der *Schönau-Teplitzer* Quellen bezügliche Untersuchungen :

1. Ockeriger Ueberzug aus dem Stollen der Hügelquelle des Neubades in Schönau. Ueberdeckt Kalkspath, der seinerseits auf Pläner ruht.

2. Ockeriger Ueberzug über hornsteinartigem Pläner aus der Steinbadquelle in Teplitz.

3. Kalksinter von der Hügelquelle in Schönau.

a. Löslich. b. unlöslich.

|     | SiO <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | CaO   | NaO  | HO   | Summe  | Sp. Gew. |
|-----|------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|------|--------|----------|
| 1a. | —                | 34·84           | —                              | 2·24                           | 5·84                           | 43·77 | —    | 3·11 | 100·22 | 2·73     |
| b.  | 9·44             | —               | 1·06                           | 0·42                           | —                              | Spur  | Spur | —    |        |          |
| 2a. | —                | 0·85            | —                              | 20·20                          | 1·52                           | Spur  | Spur | 7·12 | 99·78  | —        |
| b.  | 65·61            | —               | 3·18                           | 1·30                           | —                              | —     | Spur | —    |        |          |
| 3a. | —                | 41·50           | 0·25                           | 2·49                           | —                              | 52·50 | 1·75 | 1·29 | 99·94  | 2·698.   |
| b.  | 0·16             | —               | —                              | —                              | —                              | —     | —    | —    |        |          |

Außerdem Spuren von KO in 1 b, 2 a und b, von MgO und LiO in 3 a.

A. Martin (3) stellt die durch Umrechnung der auf andere Einzelheiten bezogenen Werthe vergleichbar gemachten Analysen der *Hunyadi János Bittersalzquelle* bei Ofen zusammen. 1. J. Molnár 1863; 2. C. Schwarz 1869; 3. G. L. Ulex 1870; 4. C. Knapp 1870. In 1000 Theilen :

|                                            | 1.      | 2.         | 3.      | 4.      |
|--------------------------------------------|---------|------------|---------|---------|
| Schwefels. Kali . . .                      | 0·2180  | 0·2244     | 0·1577  | 0·0849  |
| „ Natron . . .                             | 16·7940 | 16·4347    | 17·9278 | 15·9148 |
| „ Magnesia . . .                           | 17·9673 | 15·8583    | 22·4218 | 16·0158 |
| „ Kalkerde . . .                           | —       | —          | 1·5122  | —       |
| Chlornatrium . . .                         | 1·5027  | 1·4111     | 1·6761  | 1·3050  |
| Kohlens. Natron . . .                      | 1·7190  | 1·7344     | 1·1662  | 0·7960  |
| „ Kalk . . .                               | 0·7866  | 0·9238     | —       | 0·9330  |
| Eisenoxyd und Thonerde . .                 | 0·0104  | 0·0014     | 0·0059  | 0·0042  |
| Kiesel säure . . .                         | 0·0127  | 0·0001     | 0·0120  | 0·0011  |
| Summe der festen Bestandtheile             | 39·0107 | 36·5877    | 44·8792 | 35·0548 |
| Freie und halbgebundene Kiesel säure . . . | 0·9495  | 8·253 obcm | —       | 0·5226. |

(1) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1884. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 62, 325; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 454. — (3) N. Rep. Pharm. 20, 387.



Oesterreich-  
Ungarische.

Spec. Gew. nach Molnár 1·0360, nach Knapp 1·03323 (bei 21° und 720 mm). Der Letztere wies auch LiO spectralanalytisch nach.

F. Pošepný (1) publicirt Untersuchungen über *Siebenbürgische* Salzsoolen und Steinsalzablagerungen. Außer Betrachtungen über Genese und Metamorphose der mit den Salzvorkommnissen verknüpften Gesteine giebt die Arbeit eine vollständige Reproduction aller bekannten Analysen der betreffenden Wässer.

F. C. Schneider und J. Köttsdorfer (2) untersuchten die Quellen des *Herkulesbades* bei Mehadia (Militärgrenze), 168 m über dem Meere gelegen und schon von den Römern als Heilquellen benutzt :

1. Herkulesbadquelle. Temperatur 47·2°, doch unter atmosphärischen Einflüssen sehr schwankend; spec. Gew. 1·002 bei 23·5°. 2. Karlsquelle. Temp. 41·2°, spec. Gew. 1·00157 bei 23·8°. 3. Ludwigsquelle. Temp. 45°, spec. Gew. 1·0020 bei 24°. 4. und 5. Karolinenquelle : 4. November 1867 Temp. 37·4°, spec. Gew. 1·008; 5. August 1868 Temp. 28·4°, spec. Gew. 1·0017 bei 23°. 6. Elisabethquelle. Temp. 44·6 bis 45·2°, spec. Gew. 1·0051 bei 19°. 7. Kaiserbadquelle. Temp. 56·7°, spec. Gew. 1·00537 bei 19·1°. 8. Ferdinandsquelle. Spec. Gew. 1·0057 bei 18·4°. 9. Augenbadquelle. Temp. 51·2 bis 51·8°, spec. Gew. 1·0044 bei 26·8°. 10. Josephsbrunnen. Spec. Gew. 1·00448 bei 26·8°. 11. Fußbadquelle. Temp. 44·2 bis 44·4°. 12. Franzensbadquelle. 13. Quelle oberhalb der bisherigen. Temp. 43·6 bis 44·4°. 14. Trinkwasser aus dem Herkulesbrunnen. In 10000 Theilen :

(1) Jahrb. geol. Reichsanst. 21, 128. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 64, 577.

|     | HS     | S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SO <sub>3</sub> | Cl    | Br     | J      | CO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | NaCl   | KCl  | CaO   | MgO   | X <sup>1)</sup> |
|-----|--------|-------------------------------|-----------------|-------|--------|--------|-----------------|------------------|--------|------|-------|-------|-----------------|
| 1.  | —      | —                             | 1·122           | 19·17 | —      | —      | 0·654           | 0·394            | 18·98  | 1·63 | 6·54  | 0·078 | 34·40           |
| 2.  | 0·1125 | —                             | 0·816           | 13·79 | —      | —      | 0·5113          | 0·348            | 13·05  | 2·57 | 4·65  | 0·074 | 25·17           |
| 3.  | 0·149  | 0·036                         | 0·695           | 17·64 | 0·0054 | 0·0026 | 0·375           | 0·432            | 17·73  | 2·68 | 5·28  | 0·058 | 31·49           |
| 4.  | 0·371  | —                             | 0·307           | 19·68 | —      | —      | —               | 0·381            | 20·599 | —    | 6·33  | 0·12  | 34·67           |
| 5.  | 0·214  | —                             | 0·549           | 11·59 | —      | —      | —               | 0·240            | 12·01  | —    | 4·07  | 0·15  | 20·77           |
| 6.  | 0·598  | —                             | 0·083           | 33·35 | —      | —      | —               | 0·455            | 31·61  | 3·18 | 10·47 | 0·09  | 55·45           |
| 7.  | 0·511  | 0·105                         | 0·160           | 34·72 | —      | —      | —               | 0·440            | 30·18  | 6·56 | 10·87 | 0·122 | 58·78           |
| 8.  | 0·588  | 0·024                         | 0·074           | 35·63 | —      | —      | —               | 0·413            | 31·27  | 6·20 | 11·80 | 0·069 | 61·16           |
| 9.  | 0·412  | —                             | 0·548           | 40·55 | 0·0076 | 0·0068 | —               | 0·464            | 38·53  | 3·54 | 12·99 | 0·079 | 67·86           |
| 10. | 0·520  | —                             | 0·456           | 40·39 | —      | —      | —               | 0·454            | 37·97  | 4·11 | 12·99 | 0·083 | 67·79           |
| 11. | 0·547  | —                             | 0·583           | 40·44 | —      | —      | —               | 0·488            | 38·30  | 3·50 | 13·08 | 0·068 | 68·09           |
| 12. | 0·648  | 0·029                         | 0·011           | 43·13 | —      | —      | 0·138           | 0·531            | 39·40  | 4·25 | 14·04 | 0·118 | 71·94           |
| 13. | 0·060  | —                             | 0·983           | 2·73  | —      | —      | 0·306           | 0·487            | 5·76   | —    | 0·452 | 0·004 | 7·24            |
| 14. | —      | —                             | 0·062           | 0·018 | —      | —      | —               | 0·047            | 0·030  | —    | 0·653 | 0·054 | 1·32            |

1) Gefundener Abdampfückstand.

Aus diesen analytischen Elementen wird folgende Zusammensetzung berechnet (in 10000 Theilen) :

|     | KSO <sub>4</sub> | KCl   | NaCl   | NaHS <sub>3</sub>  | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgCl                | CaCl   | CaSO <sub>4</sub> | CaCO <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Summe                |
|-----|------------------|-------|--------|--------------------|-----------------------------------------------|---------------------|--------|-------------------|-------------------|------------------|----------------------|
| 1.  | 1·82             | —     | 19·00  | —                  | —                                             | 0·18                | 11·70  | 0·48              | 0·75              | 0·39             | 34·32                |
| 2.  | 1·77             | 1·05  | 12·66  | 0·25 <sup>1)</sup> | —                                             | 0·17                | 8·50   | —                 | 0·62              | 0·34             | 25·36                |
| 3.  | 1·515            | 1·480 | 17·284 | 0·245              | 0·059                                         | 0·136               | 9·930  | —                 | 0·350             | 0·432            | 31·50 <sup>4)</sup>  |
| 4.  | 0·669            | 1·93  | 18·00  | 0·611              | —                                             | 0·285               | 12·546 | —                 | —                 | 0·380            | 33·879               |
| 5.  | 0·18             | 3·18  | 30·56  | 0·98               | —                                             | 0·21                | 20·78  | —                 | —                 | 0·45             | 56·18                |
| 6.  | 0·348            | 6·261 | 29·203 | 0·841              | 0·172                                         | 0·299               | 21·564 | —                 | —                 | 0·441            | 59·122               |
| 7.  | 0·157            | 6·156 | 29·446 | 0·998              | 0·041                                         | 0·175               | 23·389 | —                 | —                 | 0·443            | 60·805               |
| 8.  | 1·194            | 2·252 | 37·28  | 0·678              | —                                             | 0·186               | 25·748 | —                 | —                 | 0·464            | 68·085 <sup>5)</sup> |
| 9.  | 0·994            | 3·26  | 37·08  | 0·856              | —                                             | 0·197               | 25·748 | —                 | —                 | 0·454            | 68·587               |
| 10. | 1·270            | 2·41  | 37·35  | 0·900              | —                                             | 0·161               | 25·926 | —                 | —                 | 0·488            | 68·50                |
| 11. | 0·021            | 4·32  | 38·17  | 1·070              | 0·047                                         | 0·275               | 27·670 | —                 | 0·143             | 0·531            | 72·256               |
| 12. | 0·792            | —     | 4·082  | 0·098              | 1·099 <sup>2)</sup>                           | 0·033               | 0·319  | —                 | 0·486             | 0·487            | 7·393                |
| 13. | 0·027            | —     | —      | —                  | 0·008 <sup>3)</sup>                           | 0·113 <sup>3)</sup> | 0·028  | 0·096             | 1·057             | 0·047            | 1·377.               |

1) NaS. — 2) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 3) MgCO<sub>3</sub>. — 4) Incl. 0·075 MgBr und 0·003 MgJ. — 5) Incl. 0·008 MgBr und 0·007 MgJ.

#### Quellengase.

|                     | 8.    | 9.    | 11.   | 12.   |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|
| Kohlensäure         | 3·08  | 2·16  | 3·32  | 2·61  |
| Sumpfgas            | 55·73 | 59·47 | 59·20 | 50·70 |
| Stickstoff          | 41·24 | 38·37 | 37·48 | 46·69 |
| Schwefelwasserstoff | Spur  | Spur  | Spur  | Spur. |

Oesterreich-  
Ungarische.

G. Bizio (1) publicirt die Analysen folgender Schwefelwässer der Provinz *Venedig*: 1) Monte Ortone; 2. S. Daniele; 3) Costa di Arqua. Sie enthalten in 1000 Theilen:

|                             | 1.      | 2.      | 3.       |
|-----------------------------|---------|---------|----------|
| Schwefelwasserstoff . . .   | 0·04642 | 0·01128 | 0·03873  |
| Halbgebundene Kohlensäure . | 0·16104 | 0·12458 | 0·16649  |
| Kohlens. Kalk . . .         | 0·36599 | 0·28814 | 0·37840  |
| Schwefels. Kalk . . .       | 0·37847 | 0·25821 | 0·03472  |
| „ Natron . . .              | 0·48191 | 0·19865 | 0·16284  |
| Chlornatrium . . .          | 1·79924 | 1·12408 | 0·68491  |
| Chlorkalium . . .           | 0·11230 | 0·06343 | 0·03996  |
| Chlorlithium . . .          | 0·00062 | 0·00050 | 0·00031  |
| Chlormagnesium . . .        | 0·28141 | 0·17552 | 0·08303  |
| Eisenoxyd und Thonerde .    | 0·00385 | 0·00215 | 0·00137  |
| Kieselsäure . . .           | 0·03803 | 0·02681 | 0·01972  |
| Organische Substanz . .     | 0·05488 | 0·03439 | 0·03880  |
| Summe der festen Bestandth. | 3·51670 | 2·16188 | 1·44406  |
| Direct bestimmt . . .       | 3·59860 | 2·21010 | 1·45150. |

Englische.

J. W. Young (2) analysirte eine stark alkalisch reagirende Quelle von *Cathkin* bei Ruthergleen, Schottland. A. giebt die Werthe in Grains auf die Gallone; B. als Theile in 100000 Wasser:

|    | CaO   | MgO   | NaO    | Na <sup>1)</sup> | SiO <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | Cl    | Summe   |
|----|-------|-------|--------|------------------|------------------|-----------------|-------|---------|
| A. | 0·890 | 0·320 | 17·410 | 1·270            | 0·400            | 13·420          | 1·950 | 35·660  |
| B. | 1·271 | 0·457 | 24·871 | 1·814            | 0·571            | 19·171          | 2·785 | 50·940. |

<sup>1)</sup> Dem Chlorgehalt entsprechende Menge aus NaO umgerechnet.

Außerdem Spuren von SO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

1. Direct bestimmter Rückstand; 2. flüchtige Substanzen; 3. CO<sub>2</sub> gefunden; 4. erforderliche Menge CO<sub>2</sub> bei Berechnung der Salze als Bicarbonate.

|    | 1.     | 2.    | 3.     | 4.      |
|----|--------|-------|--------|---------|
| A. | 35·700 | 0·650 | 26·95  | 26·84   |
| B. | 51·000 | 0·928 | 38·500 | 38·842. |

Die constituirenden Salze berechnet Young hiernach:

|    | CaO, 2CO <sub>2</sub> | MgO, 2CO <sub>2</sub> | NaO, 2CO <sub>2</sub> | NaCl  | SiO <sub>2</sub> | Summe  |
|----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------|------------------|--------|
| A. | 2·30                  | 1·08                  | 42·11                 | 8·22  | 0·40             | 49·06  |
| B. | 3·285                 | 1·471                 | 60·157                | 4·600 | 0·571            | 70·084 |

(1) Gazz. chim. ital. 1871, 322. — (2) Chem. News **33**, 113.

Eine zu *Melrose*, Schottland, erbohrte Quelle enthält Schottische.  
nach einer Analyse von J. Dewar (1) 40 Kubikzoll  
Kohlensäure auf die Gallone (144 cbcm im l) und an  
festen Bestandtheilen : A. Grains in der Gallone, B. g  
in 10 l :

|    | FeO, CO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | MgO, SO <sub>2</sub> | CaCl | CaO, CO <sub>2</sub> | NaCl <sup>1)</sup> | Summe |
|----|----------------------|--------------------------------|------------------|----------------------|------|----------------------|--------------------|-------|
| A. | 17.5                 | 1.8                            | 8.5              | 7.8                  | 16.0 | 4.1                  | 11.4               | 67.1  |
| B. | 2.50                 | 0.26                           | 1.21             | 1.11                 | 2.29 | 0.59                 | 1.68               | 9.59. |

<sup>1)</sup> Neben KCl.

How (2) analysirte zwei Proben eines Wassers von Amerikani-  
sche.  
*Westville*, 3 km westlich von Stellarton (3), Neu-Schott-  
land, welches Schichten der Kohlenformation, dort aus  
dunkelfarbigen Schiefern und grauen Sandsteinen bestehend,  
entströmt. Es reagirt schwach sauer, nach kurzem Kochen  
alkalisch. Die ziemlich bedeutende Menge freier Kohlen-  
säure wurde nicht bestimmt. Spec. Gew. 1 = 1.000459;  
2 = 1.000339. A. giebt die Originalwerthe als Grains in  
der Gallone, B. die umgerechneten als g in 10 l :

|      | SiO <sub>2</sub> | CaO, CO <sub>2</sub> | MgO, CO <sub>2</sub> | NaCl  | KO, SO <sub>2</sub> | NaO, SO <sub>2</sub> | NaO, CO <sub>2</sub> | Summe  |
|------|------------------|----------------------|----------------------|-------|---------------------|----------------------|----------------------|--------|
| 1 A. | 0.68             | 11.55                | 3.67                 | 0.84  | 1.14                | 4.17                 | 3.55                 | 25.55  |
| B.   | 0.090            | 1.650                | 0.524                | 0.120 | 0.168               | 0.596                | 0.507                | 3.650  |
| 2 A. | 0.46             | 10.59                | 3.57                 | 1.17  | 1.58                | 2.50                 | 3.35                 | 23.22  |
| B.   | 0.066            | 1.518                | 0.510                | 0.167 | 0.226               | 0.357                | 0.479                | 3.318. |

Außerdem Spuren von FeO, CO<sub>2</sub>, in 2. auch von orga-  
nischer Substanz.

S. Dana Hayes (4) untersuchte 27 Quellen *New-  
Englands* auf ihren Gehalt an mineralischen und orga-  
nischen Substanzen.

C. F. Chandler und F. A. Cairns (5) publiciren  
die folgenden Analysen von Wassern auf Staten-Island,  
New-York : 1. Quelle zu Clifton; 2. Quelle zu Manordale,

(1) Chem. News **24**, 171. — (2) Chem. News **23**, 189; Chem.  
soc. J. [2] **2**, 176. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1891. — (4) Am.  
Chemist [2] **1**, 365. — (5) Am. Chemist [3] **1**, 347.

Amerikani-  
sche.

3. Zufluß zu Ketchum's Teich; 4. Britton's Teich. Die Werthe A. sind die Originalangaben: Grains in der Vereinigte Staaten-Wein-Gallone zu 231 Kubikzoll oder 58318 (1) Grains; B. die auf 10000 Theile umgerechneten Werthe.

|                                        | 1.     |       | 2.    |       | 3.     |       | 4.    |       |
|----------------------------------------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
|                                        | A.     | B.    | A.    | B.    | A.     | B.    | A.    | B.    |
| Kali . . . . .                         | 0.529  | 0.091 | 0.140 | 0.024 | 0.091  | 0.016 | 0.106 | 0.018 |
| Natron . . . . .                       | 2.822  | 0.484 | 0.869 | 0.063 | 0.345  | 0.059 | 0.362 | 0.062 |
| Kalk . . . . .                         | 1.819  | 0.312 | 0.816 | 0.139 | 0.846  | 0.145 | 0.851 | 0.146 |
| Magnesia . . . . .                     | 4.397  | 0.754 | 0.332 | 0.057 | 1.960  | 0.336 | 1.149 | 0.197 |
| Chlor . . . . .                        | 3.156  | 0.541 | 0.486 | 0.083 | 0.546  | 0.094 | 0.546 | 0.094 |
| Schwefelsäure . . . . .                | 2.018  | 0.346 | 0.140 | 0.024 | 0.198  | 0.034 | 0.158 | 0.027 |
| Kieselsäure . . . . .                  | 1.429  | 0.245 | 0.804 | 0.138 | 0.987  | 0.161 | 0.385 | 0.066 |
| Eisenoxyd und Thonerde . . . . .       | 0.233  | 0.040 | 0.041 | 0.007 | 0.088  | 0.015 | 0.204 | 0.035 |
| Kohlensäure . . . . .                  | 5.451  | 0.935 | 1.447 | 0.248 | 2.660  | 0.456 | 1.813 | 0.311 |
| Organ. u. flüchtige Substanz . . . . . | 4.283  | 0.734 | 0.816 | 0.140 | 0.734  | 0.126 | 1.397 | 0.240 |
| Summe . . . . .                        | 26.137 | 4.482 | 5.391 | 0.923 | 8.405  | 1.442 | 6.971 | 1.196 |
| Abzug an O dem Cl entspr. . . . .      | 0.711  | 0.122 | 0.109 | 0.018 | 0.123  | 0.021 | 0.123 | 0.021 |
| Verdampfungsrückstand . . . . .        | 25.426 | 4.360 | 5.282 | 0.905 | 8.282  | 1.420 | 6.848 | 1.175 |
| Kohlensäure der Bicarbonate . . . . .  | 5.451  | 0.935 | 1.447 | 0.248 | 2.660  | 0.456 | 1.813 | 0.311 |
| Wasser derselben . . . . .             | 2.280  | 0.382 | 0.391 | 0.067 | 1.088  | 0.187 | 0.742 | 0.127 |
| Gesamtsumme der Bestandth. . . . .     | 33.107 | 5.677 | 7.120 | 1.220 | 12.030 | 2.068 | 9.403 | 1.613 |

Von der Reproduction einer weiteren Analyse C. F. Chandler's (2), eine Quelle von *Florida*, New-York, betreffend, sehen wir im Hinblick auf uncorrigirbare Druckfehler ab.

Meteoriten.

Allgemeines.

S. Meunier (3) publicirt eine umfassende Arbeit über die Meteoriten und ihren Bezug zu irdischen Gesteinen. Er theilt die Meteoriten in 43 Typen ein, welche Er nach den charakteristischsten Fundorten mit angehängtem „it“ benennt. Zunächst beweist Er dann einen

(1) Die englische Reichsgallone wird zu 277.27 cbzoll oder 70000 Grains gerechnet. — (2) Am. Chemist [2] II, 300. — (3) Monit. scientif. [3] II, 97; N. Arch. ph. nat. 41, 308.

genetischen Zusammenhang zwischen vielen dieser einzelnen Typen. So sind einige Meteoriten breccienartige Gemenge verschiedener Typen. Der „Deesit“ beispielsweise besteht aus einer metallischen Grundmasse von „Caillit“, in welcher Brocken von „Tadjerit“ eingeschlossen sind. Ein weiterer Bezug läßt sich durch dieselben Beispiele belegen. Obgleich der metallische Theil des „Deesit“ mit dem „Caillit“ chemisch vollkommen identisch ist, so unterscheidet er sich doch von letzterem durch die *Unregelmäßigkeit* der Widmanstätten'schen Figuren, eine Eigenschaft, die dem „Caillit“ durch Umschmelzen mitgetheilt wird. Durch weniger starkes Erhitzen kann man „Aumalit“ und „Chantonnit“ zu „Tadjerit“ umwandeln, wie umgekehrt die schwarze Rinde des „Chantonnits“ aus „Tadjerit“ besteht, eine Erscheinung, die Meunier mit der Reibungswärme bei Eruptionsvorgängen in Verbindung bringt. — Durch Häufung der Beispiele, hinsichtlich deren wir auf das Original verweisen müssen, kommt Meunier zu folgender Eintheilung Seiner Typen: 1) *Météorites stratiformes* (Caillit); 2) *m. éruptives* (Chantonnit), wozu auch die eruptiven Breccien (Deesit) gehören; 3) *m. métamorphiques* (Tadjerit; 4) *m. brechiformes non éruptives* (Meteorit von St. Mesmin). — Im Uebergange zu den Analogieen zwischen den Meteoriten und irdischen Gesteinen bezieht Meunier den Serpentin auf „Chantonnit“ und „Aumalit“, indem Er die mikroskopische Identität und chemische Aehnlichkeit der drei Körper dahin deutet, daß „Chantonnit“ (durch die Reibungswärme bei der Eruption) leicht metamorphosirter „Aumalit“ sei, Serpentin aber stark oxydirter und hydratisirter „Chantonnit“, das Ausgehende der Gänge bildend, wie der Malachit das der Kupferkiesgänge. So sind Ihm die Meteoriten die tiefer anstehenden Gesteine eines mit der Erde vollkommen analogen Gestirns. Sonne, Erde, Mond und Meteoritengestirn sind nach Ihm Phasen einer gleichartigen Entwicklung. Zuerst ordnen sich die Stoffe in feuerflüssigem Zustande

**Allgemeines.** concentrisch an, erhärten von Außen nach Innen (wie der Umstand beweist, daß in den Meteoritenbreccien das specifisch schwerere Eisen als später erkaltetes Cäment die steinigen Brocken einschließt, nie umgekehrt von ihnen eingeschlossen wird), und mit der tiefer fortschreitenden Erkaltung liefern die Eruptionen tiefer angeordnetes Material; eine Hypothese, welche zugleich zur Erklärung des hohen specifischen Gewichts unseres Planeten dient. Die eruptirenden Massen absorbiren durch Oxydation und Hydratisirung allmählig die Atmosphäre, eine Phase, welche dem Zustande des Mondes entspricht. Die Rillen unseres Trabanten sind die durch die Zusammenziehung bei der Abkühlung entstandenen Risse der festen Hülle, welche wegen der schon tief eingedrungenen Erhärtung und des Mangels einer Atmosphäre nicht mehr wie auf der Erde durch eruptives Material ausgefüllt, durch Oxydation eingeebnet werden können. Der nächste Schritt ist ein Zerfallen des Planeten nicht durch plötzliche Explosion, sondern durch Vertiefung der Rillen: der Zustand des Meteoritengestirns. Den Ort desselben endlich sucht Meunier, weil die Meteoritenfälle keine Periodicität zeigen, in der Nähe der Erde und ist geneigt, einen früheren Mond derselben als Meteoritenlieferanten zu betrachten.

F. A. Quenstedt (1) veröffentlicht einen *Katalog* über 118 Meteorsteine und 79 Meteoreisen der im Besitz der Universität Tübingen befindlichen Reichenbachschen Sammlung.

Nach St. Meunier (2) erhält man die *Widmanstätten'schen Figuren*, wenn man eine polirte Platte Meteor-eisen am positiven, ein Silberblättchen am anderen Pole eines Bunsen'schen Elements anbringt und beide Elektroden in saures schwefelsaures Kali eintaucht.

(1) Die Meteoriten der Tübinger Sammlung, Jahrb. Min. 1870, 940; Verh. geol. Reichsanst. 1871, 316. — (2) Compt. rend. 72, 1338.

Derselbe (1) führt die *schwarze Färbung*, die gewisse Meteoriten theils von Natur zeigen (Tadjera), theils durch Erhitzen erhalten (z. B. Chantonay), auf die Existenz respective die Bildung eines Eisenchrysoliths zurück, der sich aus präexistirenden augitischen oder amphibolischen Mineralien bildet.

N. St. Maskelyne (2) publicirt die krystallographischen Details über die von Ihm im *Breitenbacher* Meteoriten aufgefundene neue Modification der Kieselsäure (3). Hiernach ist dieselbe rhombisch mit den Achsenelementen  $a : b : c = 1.7437 : 1 : 3.3120$ .

Oesterreich-  
Ungarische.

C. Rammelsberg (4) liefert eine neue Analyse des Meteoriten von *Mezö-Madaras*, die nicht unerheblich von der älteren, von Atkinson (5) herrührenden abweicht. Nach Ihm besteht der betreffende Meteorit aus :

| Fe   | Ni   | Fe   | S    | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | X <sup>1)</sup> | Y <sup>2)</sup> | Summe |
|------|------|------|------|--------------------------------|------|-----------------|-----------------|-------|
| 8.15 | 1.64 | 8.97 | 2.27 | 0.54                           | 0.26 | 42.88           | 40.84           | 100.  |

<sup>1)</sup> Zersetzbare Silicate. — <sup>2)</sup> Unzersetzbare Silicate.

Der Stein besteht demnach aus 9.79 Nickeleisen (der Formel Fe<sub>3</sub>Ni sich nähernd), 6.24 Schwefeleisen (FeS), 0.80 Chromeisen und 83.17 Silicate. Die letzteren enthielten außer einer Spur KO : A. im zersetzlichen, B. im unzersetzlichen Antheil, C. im Ganzen :

|    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO   | MnO  | NiO  | MgO   | CaO  | NaO  | Summe  |
|----|------------------|--------------------------------|-------|------|------|-------|------|------|--------|
| A. | 86.61            | 2.19                           | 22.82 | 0.42 | 0.14 | 35.49 | 0.60 | 1.02 | 99.29  |
| B. | 52.02            | 6.08                           | 18.27 | —    | —    | 21.85 | 8.74 | 3.28 | 100.24 |
| C. | 44.24            | 4.10                           | 18.25 | 0.22 | 0.07 | 28.98 | 2.02 | 2.12 | 100.   |

A. ist demnach wesentlich (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO und NaO sind ihm wohl fremd) *Olivin*, in welchem Fe : Mg = 1 : 3, B. ein alkalihaltiger *Bronzit*, dem des Meteoriten von

(1) Compt. rend. 72, 339. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 19, 260. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1298. — (4) Zeitschr. geol. Ges. 22, 784. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1855, 1022.



Chantonnay (1) gleich zusammengesetzt nach der Formel  $15 \text{ RSiO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , worin  $\text{Ca} : \text{Fe} : \text{Mg} = 1 : 3 : 9$ .

Indische.

E. Lumpe (2) analysirte den am 25. August 1865 bei *Shergotty* in Ostindien gefallenen Meteoriten :

| $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{FeO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{CaO}$ | $\text{NaO}$ | $\text{KO}$ | Summe   |
|----------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|---------|
| 50.21          | 5.90                    | 21.85        | 10.00        | 10.41        | 1.28         | 0.57        | 100.22. |

Von Eisen war kaum eine Spur nachweisbar, dagegen etwas Schwefel. G. Tschermak (3) macht darauf aufmerksam, daß die Differenz dieser Analyse mit der von F. Crook (4) veröffentlichten nur auf einer von *letzterem* Analytiker begangenen Verwechslung des Materials beruhen könne. Crook hatte gefunden :

| X <sup>1)</sup> | Y <sup>2)</sup> | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{FeO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{CaO}$ | $\text{NaO}$ | $\text{KO}$ | Summe  |
|-----------------|-----------------|----------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------|
| 9.44            | 0.32            | 86.21          | 1.87                    | 27.04        | 24.11        | 0.44         | 0.22         | 0.11        | 99.76. |

1) Nickeleisen. — 2) Chromeisen.

Eine nähere Untersuchung der Silicate, unter denen besonders ein *tesseral* krystallisirendes auffällt, steht noch aus.

Nach einer Analyse N. St. Maskelyne's (5) besteht der *Shalka*-Meteorit (6), wenigstens in gewissen Proben, in der That aus einem einheitlichen Silicate der Formel  $(\frac{2}{3} \text{Mg}, \frac{1}{3} \text{Fe})\text{SiO}_3$  ohne Olivin.

Afrikanische.

Die Nachricht von einem angeblichen, auch von uns gelegentlich erwähnten Meteorsteinfalle von *Murzuk* in Fezzan (7) beruht nach G. Rose (8) auf Irrthum.

Amerikanische.

A. E. Nordenskiöld (9) fand gediegenes Eisen bei *Ovifak* auf der Insel *Disko*, Westküste von *Grönland*, in

(1) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1397. — (2) Min. Mitth. 1871, 55. — (3) Min. Mitth. 1871, 56. — (4) Inaugural-Dissertation, Göttingen 1862. — (5) Lond. R. Soc. Proc. 18, 267. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1402. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1401. — (8) Berl. Acad. Ber. 1870, 804; Verh. geol. Reichsanst. 1871, 50. — (9) Aus Kongl. Vetenskaps-Academiens Förhandlingar, Stockholm 1870, 1059 in Min. Mitth. 1871, 109; the Geol. Mag. 8, 570; 9, 72; Lond. geol. soc. Q. J. 28, 1 und 44; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 987; ferner eine Bearbeitung von C. Rammelsberg in Zeitschr. geol. Ges. 22, 738.

Basalt eingeschlossen und seinerseits Basalt einschließend, sehr nahe dem Orte, an welchem die schwedische Nordpol-expedition 15 lose Blöcke unzweifelhaften Meteoreisens, darunter zwei von 21000 und 8000 Kilo, entdeckt hatte. Die vollkommene Uebereinstimmung mit dem losen Eisen, der Nickelgehalt, das Auftreten der Widmanstätten-schen Figuren machen die Annahme am wahrscheinlichsten, daß es sich um einen Meteoritenfall gleichzeitig mit der Eruption des Basaltes handelt; der Meteorit drang beim Niederfallen in das noch flüssige Gestein ein, ward aber auch seinerseits theilweise von demselben durchdrungen. Mitunter ist das Eisen durch ein schmales Rostband vom Basalt getrennt, der ein hisingeritähnliches Mineral enthält, wohl ein Contactproduct des Eisens. Dem letzteren ist Troilit beigemengt. Von den Analysen bezieht sich A. auf ein Fragment eines der größeren losen Blöcke, Nordenskiöld, B. auf Stücke eines kleineren Blockes, Th. Nordström, C. auf das Eisen aus dem Basalte, G. Lindström:

|        | Fe                                | Ni   | Co   | Cu   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | KO   | NaO  | P    | S    | Cl   | SiO <sub>2</sub> | X <sup>1)</sup> | Y <sup>2)</sup> |
|--------|-----------------------------------|------|------|------|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------------------|-----------------|-----------------|
| A.     | 84.49                             | 2.48 | 0.07 | 0.27 | Spur                           | Spur | 0.04 | Spur | Spur | 0.20 | 1.52 | 0.72 | Spur             | 0.05            | 10.16           |
| B.     | 86.84                             | 1.64 | 0.35 | 0.19 | 0.24                           | 0.48 | 0.29 | 0.07 | 0.14 | 0.07 | 0.22 | 1.16 | 0.66             | 4.37            | 3.71            |
| C.     | 98.24                             | 1.24 | 0.56 | 0.19 | —                              | —    | Spur | 0.08 | 0.12 | 0.03 | 1.21 | 0.16 | 0.59             | —               | 2.37.           |
| Summe: | A. = 100; B. = 99.93; C. = 99.79. |      |      |      |                                |      |      |      |      |      |      |      |                  |                 |                 |

<sup>1)</sup> Unlöslich. — <sup>2)</sup> C, organische Substanz, HO, bei A. aus dem Verlust bestimmt, bei C. = 2.30 C und 0.07 H.

Spec. Gew. : A. = 6.36 und 5.86; B. = 7.05 und 7.06; C. = 6.24.

Ferner analysirte Nordström den unlöslichen Bestandtheil in B. (D.), so wie einen an die Oberfläche des Eisens festgerosteten Basaltbrocken (E.). Rammelsberg (1) macht auf die Identität beider Substanzen aufmerksam, indem eine Addition der durch Säure ausgezogenen Stoffe zur Analyse D. die Werthe unter F. giebt:

(1) Zeitschr. geol. Ges. 33, 743.

Amerikani-  
sche.

|    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO   | MgO  | CaO   | NaO  | KO   | Summe |
|----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-------|------|------|-------|
| D. | 61.79            | 28.81                          | 1.45                           | —     | 2.88 | 8.88  | 2.29 |      | 100   |
| E. | 44.01            | 14.27                          | 3.89                           | 14.75 | 8.11 | 10.91 | 2.61 | 0.97 | 99.52 |
| F. | 44.2             | 16.6                           | —                              | 18.6  | 5.4  | 11.1  | 4.1  |      | 100.  |

Das Eisen zeigt eigenthümliche Oxydationserscheinungen. An Ort und Stelle verwittert es nicht, obgleich es vom Seewasser benetzt wird; dagegen bilden sich in warmer Zimmerluft grüne und braune Tropfen Eisenchlorür, bis das Eisen zu rostbraunem Pulver zerfällt. Das unter A. analysirte Eisen giebt beim Erhitzen Wasser und mehr als das hundertfache Volumen eines bituminös riechenden Gases ab. B. hinterließ beim Behandeln mit Kupfer- und Eisenchlorid 4.79 Proc. eines kohlehaltigen Stoffes, der 42.58 Proc. Asche gab, während der verbrennliche Theil aus 63.6 C, 3.4 H und 33.0 O bestand.

Am Schlusse Seiner Arbeit stellt Nordenskiöld die bekannten Fundorte metallischen Eisens von Westgrönland zusammen. Es sind dies außer Ovifak: Davisstraße, nördlich von Upernivik, durch Geräthschaften der Eskimos, aus Meteoreisen gefertigt, constatirt; Niakornak, District Jakobshavn, ein ungefähr 10 kg schweres Stück; Fortunebay, ein 11844 g schweres Stück, im Schiffsballast gefunden, vielleicht von Ovifak stammend; Fiskernæsset, ein kleines Stück; Jakobshavn, ein Stück im ungefähren Gewichte von 4 kg.

Dem Jahresbericht für 1872 vorgreifend sei hier des Zusammenhanges wegen einer Untersuchung F. Wöhler's (1) gedacht, die ebenfalls das Ovifakeisen zum Vorwurf hatte. Das von Ihm untersuchte Stück entstammt dem Basalte, hat bei 20° ein spec. Gew. = 5.82, ist polar-magnetisch und verhält sich gegen Vitriollösung passiv. Das beim Glühen entweichende Gas ist Kohlenoxyd mit

(1) Aus königl. Ges. der Wissenschaften zu Göttingen in Jahrb. Min. 1872, 531.

wenig Kohlensäure. — Jannasch fand im Mittel aus <sup>Amerikanische.</sup> mehreren Analysen neben Spuren von Cu und Cr :

| Fe    | Ni   | Co   | P    | S    | C    | O     | Summe   |
|-------|------|------|------|------|------|-------|---------|
| 80.64 | 1.19 | 0.47 | 0.15 | 2.82 | 3.69 | 11.09 | 100.05. |

Ungleich vertheilt sind kleine Mengen eines Kalk-Magnesia-Thonerde-Silicats. In welcher Oxydationsstufe der Sauerstoff an Eisen gebunden ist, ist nicht direct entscheidbar; die wahrscheinlichste Annahme bleibt die von Magneteisen, weil Octaëder in anderem Ovifakeisen wirklich beobachtet wurden. Danach würde das Eisen bestehen aus :

| Fe    | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | Ni   | Co   | P    | C    | FeS  | Summe   |
|-------|--------------------------------|------|------|------|------|------|---------|
| 46.60 | 40.20                          | 1.19 | 0.47 | 0.15 | 3.69 | 7.75 | 100.05. |

Ferner lieferte noch A. Daubrée (1) mehrere Analysen des Eisens, welche ebenfalls, dem nächsten Jahresbericht vorgreifend, hier eine Stelle finden sollen :

| Fe <sup>1)</sup> | Fe <sup>2)</sup> | C <sup>3)</sup> | C <sup>4)</sup> | Ni   | Co   | S <sup>5)</sup> | As   | P    | Si    | N     | O     | HO <sup>3)</sup> | HO <sup>4)</sup> | X <sup>6)</sup> | Y <sup>6)</sup> |
|------------------|------------------|-----------------|-----------------|------|------|-----------------|------|------|-------|-------|-------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| 40.94            | 30.15            | 3.00            | 1.64            | 2.65 | 0.91 | 2.70            | 0.41 | 0.21 | 0.075 | 0.004 | 12.10 | 1.95             | 0.91             | 1.854           | 1.01.           |

<sup>1)</sup> Ungebunden. — <sup>2)</sup> Gebunden. — <sup>3)</sup> Hygroskopisches Wasser. — <sup>4)</sup> Gebundenes Wasser. — <sup>5)</sup> Lösliche Substanzen, nämlich 1.266 CaSO<sub>4</sub>, 0.089 CaCl und 0.027 FeCl. — <sup>6)</sup> Cr, Cu und Verlust.

Diese vollständige Analyse bezieht sich auf ein schwarzes, metallglänzendes Exemplar, B. auf ein hellgraues, ebenfalls metallglänzendes, C. auf eine Probe, in der das metallische Eisen nur in Kügelchen, in eine Silicatmasse eingelagert vorkommt.

|    | Fe <sup>1)</sup> | Fe <sup>2)</sup> | C <sup>3)</sup> | C <sup>4)</sup> | SiO <sub>2</sub> | HO  | CaSO <sub>4</sub> | CaCl  | FeCl   |
|----|------------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|-----|-------------------|-------|--------|
| B. | 80.8             | 1.6              | 2.6             | 0.8             | 0.291            | 0.7 | 0.053             | 0.233 | 0.089  |
| C. | 61.99            | 8.11             | 3.6             | 1.1             | nicht best.      |     | 0.047             | 0.146 | 0.114. |

<sup>1)</sup> Ungebunden. — <sup>2)</sup> Gebunden.

C. W. Shepard (2) beschreibt den Fall und die äusseren Eigenschaften des am 21. Mai 1871 in *Searsmont*, Maine,

(1) Compt. rend. 74, 1541; 75, 240; Instit. 1872, 209, 257. —

(2) Sill. Am. J. [3] 2, 133.

Amerikanische.

Nord-Amerika, niedergefallenen Meteoriten. Derselbe schlug in einen festen Kiesboden ein zwei Fuß tiefes senkrechtes Loch, zerbröckelte dabei in mehrere Stücke, deren größtes ungefähr 0·9 kg wiegt, während das Gesamtgewicht aller aufgefundenen Fragmente 5·4 kg beträgt. Beim Aufheben waren die Stücke noch heiß. Der größte der Steine ist mit einer auffallend dicken Kruste überdeckt, im Allgemeinen bläulichweiß und läßt Kügelchen erkennen, die durch ein weißes Mineral, vielleicht Chladnit, getrennt werden. Außerdem beobachtet man kleine Punkte Eisen, Troilit und ein weiches metallisches Mineral. Spec. Gew. = 3·626, nach J. L. Smith (1) = 3·701. Dieser Letztere lieferte die chemische Analyse. Eine mechanische Trennung ergab 14·62 Proc. Nickeleisen und 85·38 steinige Bestandtheile. Während ersteres 90·02 Fe, 9·05 Ni und 0·43 Co neben Spuren von P und Cu enthielt, scheiden sich letztere in 52·3 lösliche (A.) und 47·7 unlösliche Silicate (B.) :

|    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO   | MgO   | X <sup>1)</sup> | FeS  |
|----|------------------|--------------------------------|-------|-------|-----------------|------|
| A. | 40·61            | —                              | 19·21 | 36·34 | —               | 8·06 |
| B. | 56·25            | 2·01                           | 13·01 | 24·14 | 2·10            | —    |

<sup>1)</sup> NaO, KO nebst Spuren von LiO. In B. außerdem Chromeisen in kleinen schwarzen Flecken.

Die näheren mineralischen Bestandtheile berechnet hiernach Smith zu :

|                                                                                                    |   |   |   |   |   |   |        |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---|---|---|---|---|---|--------|
| Nickeleisen                                                                                        | . | . | . | . | . | . | 14·62  |
| Magnetkies                                                                                         | . | . | . | . | . | . | 8·06   |
| Olivin                                                                                             | . | . | . | . | . | . | 43·04  |
| Bronzit (vielleicht auch Enstatit), eine Hornblende, mit wenig Albit oder Orthoklas und Chromeisen | . | . | . | . | . | . | 39·27. |

J. W. Mallet (2) bespricht unter Beigabe von Abbildungen drei beim Ackern in *Augusta County*, Virginia,

(1) Sill. Am. J. [8] 2, 200. — (2) Sill. Am. J. [8] 2, 10; Chem. News 24, 176.

Amerikanische.

Nord-Amerika, aufgefundenene Meteoreisenmassen im Gewichte von 25·4, 16·4 und 1·6 kg, welche nach der physikalischen und chemischen Uebereinstimmung und nach der Nähe ihrer Fundstellen offenbar *einem* Meteoriten angehören. Sie sind mit einer dicken Schicht Eisenoxydhydrat umgeben und schwitzen in feuchter Luft Chloridtropfen aus. Diesen Chlorgehalt hält Mallet für tellurischen Ursprungs, da ihm aus dem Innersten genommene Stücke keine betreffende Reaction geben. Die polar-magnetischen Massen zeigen im Innern eine deutlich krystallinische Structur von ziemlicher Homogenität, nur hie und da durch Troilit unterbrochen. Die Aetzfiguren sind sehr deutlich. Ueberzieht man das nicht passive Eisen mit Kupfer, so haftet diefs verschieden fest, am stärksten am Schreibersit, so daß durch ein solches Experiment die Figuren sehr deutlich werden. Die chemische Untersuchung der drei Stücke ergab :

|    | Fe     | Ni     | Co    | Cu    | Sn    | Mn   | P     | S     | Cl    | C     | X <sup>1)</sup> | Summe  |
|----|--------|--------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-----------------|--------|
| 1. | 88·706 | 10·168 | 0·396 | 0·003 | 0·002 | Spur | 0·341 | 0·019 | 0·003 | 0·172 | 0·067           | 99·872 |
| 2. | 88·865 | 10·242 | 0·428 | 0·004 | 0·002 | —    | 0·362 | 0·008 | 0·002 | 0·185 | 0·061           | 99·659 |
| 3. | 89·007 | 9·964  | 0·387 | 0·003 | 0·003 | Spur | 0·375 | 0·026 | 0·004 | 0·122 | 0·056           | 98·947 |

Spec. Gew. 1. = 7·858; 2. = 7·855; 3. = 7·839.

<sup>1)</sup> Vorwaltend Kieselsäure, gemengt mit einem Eisensilicat.

G. Tschermak (1) bildet ein in der Wüste *Atacama* (2) unter 26° s. B. und 70° w. L. angeblich 185 m tief aufgefundenenes Meteoreisen von 51 kg Schwere ab. Das Eisen zeigt neben den gewöhnlichen octaëdrischen Zeichnungen Troilitlamellen, die hexaëdrisch angeordnet sind. Der Schreibersit tritt theils isolirt, theils als Besatz der Troilitlamellen auf. — Eine von E. Ludwig (3) ausgeführte Analyse ergab :

(1) Denkschriften d. Wien. Acad., math.-naturw. Klasse **31**, 187; Jahrb. Min. 1872, 429. — (2) Nach späteren Notizen ist der genauere Fundort Ilima. Min. Mitth. 1872, 167; Jahrb. Min. 1872, 958; Instit. **36**, 282; Sill. Am. J. [2] **50**, 298. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **63**, 328.

Amerikani-  
sche.

| Fe    | Ni   | Co   | Cu   | P    | Summe  |
|-------|------|------|------|------|--------|
| 91.53 | 7.14 | 0.41 | Spur | 0.44 | 99.52. |

Eine ähnliche Anordnung des Troïlits besitzt auch das Meteoreisen von Jewell Hill, Nord-Carolina, und Victoria West, Capcolonie, Süd-Afrika (1).

H. J. Burkart (2) liefert Nachträge zu Seinem Kataloge *mexikanischer* Meteoriten. — Auch J. L. Smith (3) giebt Beiträge zur Klarstellung der Fundorte nordmexikanischer Meteorite und beschreibt unter dem Namen *San-Gregorio-Meteorit* eine neue Eisenmasse, die bei einer größten Länge von ungefähr 2 m 1.7 m hoch und 1.2 m tief ist. Ueber die Fallzeit ist Nichts bekannt. Die Analyse ergab :

| Fe    | Ni   | Co   | Cu   | P    | Summe | Spec. Gew. |
|-------|------|------|------|------|-------|------------|
| 95.01 | 4.22 | 0.51 | Spur | 0.08 | 99.82 | 7.84.      |

- (1) Min. Mitth. 1871, 109. — (2) Jahrb. Min. 1871, 851. —  
(3) Sill. Am. J. [3] 2, 385.



## Berichtigungen.

---

### Im Jahresber. f. 1869 :

- S. 1192 Zeile 15 von oben statt N lies Ni.
- S. 1314 im Register linke Spalte Zeile 7 von oben statt 1299 lies 1199.

### Im Jahresber. f. 1870 :

- S. 1270 Note (5) Zeile 2 von unten statt 365 lies 7.
- S. 1273 Textzeile 6 von unten statt Bebington lies Redington.
- S. 1460 im Register rechte Spalte Zeile 13 von unten statt Lithiophorit lies Lithiophorit.

### Im Jahresber. f. 1871 :

- S. 2 Zeile 13 von oben statt Tschermack lies Tschermak.
- S. 236 Textzeile 11 von unten statt M. Chabrier lies Chabrier.
- S. 390 Zeile 1 von oben statt  $\alpha$ -Oxychloräther lies  $\beta$ -Oxychloräther.
- S. 390 statt des Marginaltitels :  $\alpha$ -Oxychloräther und dessen u. s. w. lies  $\beta$ -Oxychloräther und Condensationsproduct des  $\alpha$ -Oxychloräthers gegen Schwefelsäure.
- S. 404 Zeile 8 von unten statt Propylenmonochlorhydrin lies Epichlorhydrin.
- S. 553 Zeile 5 von unten statt 150° lies 15°.



- S. 732 Zeile 3 von oben statt A. Cannizzaro lies S. Cannizzaro.  
S. 873 Note (2) Zeile 3 von unten statt Zeitschr. Chem. lies  
Zeitschr. anal. Chem.  
S. 965 Zeile 17 von oben statt G. H. Gill lies C. H. Gill.  
S. 969 Note (1) Zeile 3 von unten statt Zeitschr. Chem. lies Zeitschr.  
anal. Chem.  
S. 1063 Textzeile 9 von unten statt A. Chabrier lies Chabrier.  
S. 1157 Note (2) Zeile 3 von unten statt 1871, 205 lies 1870, 320.  
S. 1159 Zeile 1 von oben statt Gonnard lies Gonnard.  
S. 1190 Zeile 15 von oben statt Schweitzerit lies Schweizerit.  
S. 1241 Zeile 13 von oben statt A. Daubrée lies Daubrée.
-

## Autorenregister.

---

- Aarland (G.) und Carstanjen (E.), Elektrolyse der Itaconsäure 594.  
Abel (F. A.), explosive Körper 1028.  
Abel, Schwefel aus den Sodarückständen 1016; comprimerte Schießbaumwolle 1080; Ozokerit 1090.  
Abeljanz (H.), Chlorsubstitutionsproducte des Aethers 885;  $\beta$ -Oxychloräther und Condensationsproduct des  $\alpha$ -Oxychloräthers gegen Schwefelsäure 390; Chloraldehyd gegen Ammoniak 507.  
Adams (J.) und Merrick (J. M.), Doppelsalz von Chlornickel und Chlorammonium 808.  
Ador (E.), Chlor- und Brommuconsäure 596; Thihydrobenzoessäure 609.  
Ador (E.) und Meyer (V.), Brombenzoessäuremethyläther 607; Isophtalsäure aus Brombenzoessäure 634.  
Adriaanuz (A.), Abscheid. der Phosphorsäure 907.  
Aeby (C.), Trinkwasser 1228.  
Aguier (A. de) und Bayer (Al. G.), Dioxynaphtochinon (Naphtazarin) 541; Löslichkeit von Indigotin 757.  
Ainsworth (Th.), Hämatit 989.  
Alfraise (P.), künstliches Alizarin, Alizapurin 1115.  
Allemann (H.) und Nikolic (C. D.), Dachschiefer 1195.  
Allen (A. H.), Unterscheidung von phosphors. und arsens. Ammoniak-Magnesia 910; Unterscheidung von Zink, Mangan, Kobalt und Nickel 930.  
Almén (A.), Trinkwasserprüfung 871; See- und Flußwasser 1223.  
Almén, Nachweis der Blausäure 945.  
Alsberg (M.), Zinnober 1027.  
Amagat (E. H.), Ausdehnung und Zusammendrückbarkeit von Gasen 55.  
Amato (D.), Helicin gegen Phosphoroxychlorid, Glucosophosphorsäure 802; vgl. Campisi.  
Ammann (H.), Benzaldehyd 517.  
Andersson (A.), Nachweis der in Wasser gelösten Luft 206.  
Andrews (Th.), Eis calorimeter 64.  
Andrews, Absorption von Lichtstrahlen durch Joddampf 172; Brom gegen Hitze 222.  
Angerstein (E.), Benzoessäurederivate 601.  
Ångström (A. J.), veränderliche Spectren 160.  
Armstrong (E.), Narcotin und Codein gegen Schwefelsäure 776.  
Armstrong (H. E.), Nitrochlorphenole 471; Darstellung von Sulfosäuren mittels Schwefelsäureoxychlorid 660.  
Arnoldi (C.), Weingeistentfäusung 1085.  
Arzruni (A.), Monooxybenzoylsulfonharnstoff 732.  
Ascher (M.), 2,4-Dioxybenzoessäure 617.  
Ascher (M.) und Meyer (V.), Benzolsulfosäure 662.  
Atcherley (R. J.), Trinitrothymolmethyläther 484.  
Auerbach (G.), Reindarstellung des Alizarins 489, 1114.  
Baesecke (H.), Milchproduction 851.  
Baeyer (A.), Phenole gegen mehrbasische Säuren, Phenolfarbstoffe 438; aus Mellithsäure dargestellte Säuren 650.

- Balbach (E.), Trennung der Edelmetalle vom Blei 979.  
 Ballard, Chloralum 1068.  
 Ballo (M.), Tönen reciproker Flammen 195; starrer Schwefelkohlenstoff 260, 261; Leucolinöl 755; vgl. Sajóhelyi.  
 Baltzer (A.), Glimmer 1155; Granit 1200.  
 Bannow (A.), isomeres Kaliumcyanat 361.  
 Barbaglia (A.), Buxin 771.  
 Barbe, Dynamit 1088.  
 Bardy (Ch.), Methyldiphenylamin 707; vgl. Dusart.  
 Barker (F.), Constitution der Oxyde des Chlors und analoger Oxyde 280.  
 Barker (G. F.), Nordlichtspectrum 169.  
 Barone, butters. Calcium 572; valeriansaures Calcium 591.  
 Barth (L.), Protocatechusäure aus Oxycbenzoesäure 619.  
 Barth (L.) und Senhofer (K.), Dioxybenzoesäure 615; Disulfobenzoesäure 691.  
 Basarow, Einw. von Natriumamalgam auf Kaliumcyanatlösung 360.  
 Basset (H.), Eulyte und Dyslyte 753.  
 Battershall (J.), Aldehyd der Naphtoesäure und der Isonaphtoesäure 521.  
 Baudet, Conserviren von Fleisch durch Carbonsäure 1069.  
 Baudrimont (E.), Sauerstoffdarstellung aus chlors. Kali 206.  
 Bauer (A.), krystallisirtes Messing 814; Bleilegirungen 316; Entdeckung der Theerfarben 717; Graphit 1131; Brunnenwasser 1228.  
 Bauer (M.), Scheelit 1169.  
 Baumhauer (E. H. v.), Trennung des Eisenoxyds von Nickel- und Kobaltoxydul 927.  
 Baumhauer (Heinr.), Aetzfiguren an Krystallen 2; Erstarrungspunkt des Broms 222; Mononitronaphtalin gegen Bromwasserstoff 485; Rosanilin 717.  
 Bayer (Al. G.), Derivate des Kyanmethins 696; vgl. Aguiar.  
 Bayer (K. J.), Darstellung von Indiumoxyd 313.  
 Beaumont (E. de), tellurisches Eisen 1132; Schiefer 1196.  
 Béchamp (A.), Fermente 881; Hefenasche 885; Umwandlung von Eiweißstoffen in Harnstoff 842; Einäscherung mit Wismuthnitrat 863.  
 Bechi (E.), Turmalin 1161.  
 Becquerel (der Vater), Fortführung von Salzen durch elektrische Entladungen 142; Einfluss der elektrischen Entladungen auf vegetabilische Gewebe 148.  
 Bedford (W.), Eisensubcarbonat 298.  
 Behrens (H.), Opal 1140; Pechstein 1152; dioritische und diabasische Gesteine 1204.  
 Beilstein (F.) und Kuhlberg (A.), Mono- und Dinitronaphtalin 486; Orthotoluidinderivate 712; isomere Toluylendiamine 715.  
 Bell (Ch. A.), Eisenjodate 298.  
 Bell (L.), Einwirkung von Kohlenoxyd auf verschiedene Metalloxyde und Metalle 265.  
 Bellini (R.), Magensaft 852.  
 Bender (C.), Magnesiumoxychloride 288; Acetonsulfosäure 658.  
 Benrath (H. E.), Quarz 1189; Barytglas 1058.  
 Bérard, Stahlbereitung 1000.  
 Bérard (E. P.), Steinsalz 1185.  
 Berlandt (L.), Aethylalkohol gegen Jod und Salpetersäure 894.  
 Berthelot (M.), Zustand der Metallsalze in Lösungen 37; thermochemische Untersuchungen von Cyanverbindungen 76; Wärmeentwicklung bei der Bildung organischer von der Salpetersäure sich ableitender Verbindungen 80; Wärmeerscheinungen bei der Verbindung von Alkoholen mit Basen 82, der Phenole mit Basen 84, von Aldehyd mit Basen 87, von Alkoholsäuren mit Basen 87; thermochemische Untersuchungen über die Ammoniaksalze 88; Wärmeerscheinungen bei der Bildung von Niederschlägen 107; Wärmeentwicklung und Aenderung von Druck und Volum bei chemischer Verbindung 111; Natur des Kohlenstoffs im Meteoreisen 258; Kohle 267; Nachweis von Alkohol 947; explosive Körper 1028.  
 Bessemer (H.), Fortschritte der Eisenindustrie 989.  
 Biermann, Ammoniakgehalt von Magisterium Bismuthi 330.  
 Bilz (E.), Prüfung des Chlorwassers und des Chlorkalks 886.  
 Binko (H. Bock), zur Geschichte der Anilinfarben 1108.  
 Birnbaum (K.), schweflige Säure gegen Platinchlorid 347.

- Birnbaum (K.) und Packard (A.), phosphorsaurer Kalk 281.
- Bischof (C.), feuerfeste Thone 1036; Kaolin 1040; Verbesserung von Thon 1041.
- Bischof (G.), Trinkwasserprüfung 873; 1221.
- Bizio (G.), Schwefelwasser 1232.
- Blaserna, Avogadro'sches Gesetz 50; Einfluß der Temperaturerhöhung der Prismen auf's Spectrum 149.
- Bleekrode (L.), Elektrizitätsentwicklung beim Lösen von Salzen 124; Schiefsbaumwolle 1030.
- Bljuducho (J.), Darstellung von Methyljodid 376; Diphenylformen-Darstellungsversuch 460.
- Blochmann (R.), Calciumspectrum 150.
- Blomstrand (C. W.), Werthigkeit der Grundstoffe 10; elektrochem. Theorie 201; Jod gegen Blutlaugensalz 225; Constitution der Arsensulfide und deren Verbindungen 255; Constitution der Metallammoniake 274; Einwirkung von Jod auf Kobalttriamin 311; Jod gegen Kaliumgoldcyanür 345; Additionsproducte des Kaliumplatinocyanürs 346, des salpetrigsauren Platinoxidkalis und -ammoniake 347; Bezeichnung der Platinbasen 354; Schwefelätherderivate der Essigsäure 553; Toluoldisulfosäure 676.
- Blossom (T. M.), Kautschuk und Gutta-Percha 811; Gold- und Silberprobe 943, 944.
- Bloxam (Th.), Einfluß der Oberflächenreinheit auf die Elektrolyse 136.
- Bluhme (R.), Bonner Wasser 1227.
- Bobierre (A.), Phosphorit 1172.
- Bode (Fr.), Concentration der Schwefelsäure 1010; Glover's Thurm 1013.
- Böttger (R.), Condensation des Wasserstoffs auf Nickel und Palladium 203; Molybdänblau 1107.
- Böttger (R.) und Petersen (Th.), Absorptionsspectrum des Alizarins 489;  $\alpha$ -Dinitroanthrachinon 543; Stickstoffverbindungen des Anthrachinons 719.
- Bohn (C.), Eis calorimeter 64; Combination von galvanischen Elementen 180.
- Boillot (A.), Talg 1072.
- Bolas (F.) und Francis (H.), Oxy-cannabin 786.
- Bolas (Th.), Siedep. des Glycerins 898.
- Bolas (Th.) und Groves (Ch. E.), Kohlenstofftetrabromid 378.
- Bollé (C.), Wollwäscherei und Färberei 1104.
- Boltzmann (L.), zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie 63, 64; Wärmegleichgewicht 63.
- Borgmann, vgl. Graebe.
- Bořický (E.), Basalt 1208.
- Bouchardat (G.), Zuckerarten gegen nascirenden Wasserstoff 790; Milchsucker in einem Pflanzensaft 797.
- Bouchut, vgl. Bourgoin.
- Bouis (J.), Nachweis freier Salzsäure in Vergiftungsfällen 889.
- Bouley, Fleisch von pestkrankem Rindvieh 1069.
- Bourgoin (E.), Elektrolyse der Phtalsäure 631; complexe Natur des Cathartins der Sennesblätter 820.
- Bourgoin (E.) und Bouchut (E.), Sennesblätter 820.
- Boussingault, Gefrieren des Wassers 26; Siliciumbestimmung im Gußeisen und Stahl 914.
- Bowman (H.), Kupfer 1132.
- Brachet (A.) und Gsell (E.), Uranglas 1055.
- Braconnier, Brauneisenstein 1144.
- Bräuning, vgl. Williams.
- Braunschweiger (J. N.), Bildung von Schwefelsilber 344; Buntfeuer 1036.
- Brescius (E.), Eisenoxydhydrat 296.
- Breton-Laugier, Essigfabrikation 1086.
- Brezina (A.), Krystallbildung 4; Epidot 1154.
- Brockbank, Einwirkung der Kälte auf Gußeisen 1003.
- Brønner (J.) und Gutzkow (H.), künstliches Alizarin 1113.
- Broughton (J.), Oel der Andromeda Leschenaultii, Wintergrünöl 807.
- Browning (J.), Nordlichtspectrum 169.
- Brücke (E.), Glycogen 843.
- Brühl (J. W.), Piperidin gegen Aethenbromid 787.
- Brunner (A.), Martinofen beim Bessemerproceß 999.
- Brunner (R.), Benzoldisulfosäure 667.
- Brush (G. J.), Gahnit 1142; Ralstonit 1186.
- Buchanan (J. Y.), Zersetzungsverlauf wässriger Chloressigsäure bei 100° 115; Gewichtsab- und zunahme 197.
- Buchner (L. A.), künstliche Bildung von Steinsalz 274.

- Budde (E.), Leidenfrost'scher Tropfen 19; Einwirkung des Lichts auf Chlor und Brom 180.
- Büttner (R.), Kalksinter 1175; Basalt 1208; Mergel 1215.
- Buff (H. L.), spec. Volum des Allylalkohols 61; Kresole des Steinkohlentheers 479.
- Bunge (N.), Königswasserdämpfe gegen organische Verbindungen 357.
- Bunsen (R.), Eis calorimeter 64; Mineralwasseranalyse 1226.
- Burden (F.), Siedepunkt organischer Körper 39.
- Burgemeister (A.), Capronsäure in käuflicher Buttersäure 594; Argemoneöl 807.
- Burkart (H. J.), Diamantvorkommen 1130; titanhaltiger Magneteisensand 1142; angeblicher Phenakit 1146; Meteoriten 1244.
- Busse (L.), Stoffwechsel 849.
- Busteed (H. E.), Silberprüfung 943.
- Butlerow (A.), Oxydation tertiärer Alkohole 374; Trimethylcarbinol 415.
- Byasson (H.), Petroleum 1093.
- Cairns (F. A.), Kohlenstoffbestimmung im Roheisen 913; vgl. Chandler.
- Calvert (Fr. Grace), Bestimmung des Schwefels in Steinkohlen und Koks 882.
- Cameron (Ch. A.), Aufnahme verschiedener Substanzen durch die Pflanzen 1067.
- Campani (G.), Harnprüfung auf Zucker 968.
- Campbell (D.), Bestimmung stickstoffhaltiger Substanzen im Wasser 877; altjüdisches Glas 1054.
- Campisi (G.) und Amato (D.), salpetris. Harnstoff gegen Benzylalkohol 732.
- Cannizzaro (S.), chemische Atomtheorie und Constitutionsformeln 11; Benzylalkohol gegen Chlorcyan 462; Constitution der Diglycolsäure und Glycolamidsäuren 553; Monobenzylharnstoff 732.
- Chapmann, Bestimmung stickstoffhaltiger Substanzen im Wasser 877.
- Carius (L.), Dampfdichtebestimmung 56; Zersetzung der Salpetersäure durch die Wärme 239; Phenakonsäure (Fumarsäure) 579.
- Carson (J. P.), Zuckerfabrikation 1077.
- Carstanjen (E.), Acetylen und Allylen 894; Thymocymol 456; chinonartige Derivate des Thymols 537; vgl. Aarland.
- Carstanjen (E.) und Schertel (A.), Synthesen durch nascirende Ameisensäure 356; versuchte Darstellung von Kohlenoxydcyanür 360; Acetylenkupfer gegen Aethylenjodür 394;  $\alpha$ -Naphthylcarbonsäure 649.
- Casamajor (P.), Zuckerbestimmung 965.
- Čech (O.), Kalkofen 1018.
- Chabrier, salpetrige Säure und Salpetersäure im Regenwasser 236, 878, 1064, im Boden 1063.
- Champion (P.), Salpetersäureäther 375; Glycoldinitrin 393; Erythritderivate 417; Salpetersäurecetyläther 426; Nitrodambonit und Nitrodamboss 800; Sericinsäure und Lanugininsäure 857; Nitroglycerin 1031; Dynamit 1032; chinesisches Grün 1106.
- Chandler (C. F.), Silber 335; condensirte Milch 1069; Quellwasseranalyse 1234.
- Chandler (C. F.) und Cairns (F. A.), Wasseranalysen 1238.
- Chandler (W. H.), Gewinnung von Brom und Jod 1009.
- Chapmann (E. J.), Schmelzbarkeit des Platins 346.
- Chatard (T. M.), Auswaschen gallertiger Niederschläge 866; Reaction auf salpetrige Säure 891; Manganbestimmung 928; Molybdänsäurebestimmung 941.
- Chevreul, Wolle und Seide gegen Alkalien 858; Salze im Boden 1067.
- Chevreul (E.), Leimen des Papiers 1102.
- Christiansen (C.), anomale Dispersion 154.
- Church (A. H.), brüchiges Silber 336; Mehl 1075; Zirkon 1141; Ehlit 1172; Pitticit 1174.
- Church, Phenolreinigung 467.
- Clapham (R. Calvert), Kupfergewinnung 987.
- Clark (J.), Chrombestimmung in Eisen 921.
- Clarke (F. W.), Werthigkeit 10.
- Clarke (G.), Oele gegen Schwefelsäure 802.

- Clarke (W. B.), Diamantvorkommen 1129.
- Claus (A. d.), Strukturformeln 11; Schwefelstickstoffsäuren, Azosulfosäuren 282; Constitution der Diglycolsäure und Glycolamidsäuren 553; trockene Destillation des Acroleinammoniaks 701; Harnstoff gegen salpetrige Säure 781; Sulfoharnstoffe gegen salpetrige Säure 734; Zersetzung des Traubenzuckers durch Kupferoxyd in alkalischer Lösung 795.
- Claus (A. d.) und Krall (W.), Anilin gegen Chlorschwefel 703.
- Clausius (R.), zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie 68; Wärmeleitung in Gasen 68.
- Cleland (W.), Leuchtgas 1096.
- Clemm (C.), Dinitroaniline 708.
- Clermont (A.), Trichloressigsäure 549.
- Cleve (P. F.), Platinbasen 849.
- Cloves (Frank), Gasregulator 972.
- Coffin (W. H.), elektromotorische Kraft von neun verschiedenen Elementen 125.
- Colding (L. A.), Zusammenhang der Naturkräfte 62.
- Colley (R.), Leidenfrost'scher Tropfen 21.
- Commaille (A.), Phosphor gegen Ammoniak 242.
- Conrad (T. E.), *Cimicifuga racemosa* 811.
- Coppet (L. C. de), Gefrierpunkt und Dichtigkeitsmaximum von Salzlösungen 26; Darstellung übersättigter Salzlösungen 85.
- Coquand (H.), Bauxit 1144.
- Corenwinder (B.), Zuckerrüben 1077.
- Cornu (A.), Umkehrung der Spectrallinien 178.
- Cossa (A.), Zinkblüthe 1177.
- Cracken (M. c.), Gas aus Theer 1096.
- Crafts (J. M.) und Silva (R.), Triäthylphosphinoxid 764.
- Credner (B.), Acetamid gegen Salicylaldehyd 727.
- Credner (H.), Erzlagerstätten Nordamerika's 1195.
- Creuse (J.), Citronensäurebestimmung 954.
- Cronander (A. W.), Const. des Phosphoroxychlorids 250.
- Crook (F.), Meteorit 1238.
- Croullebois (M.), Brechungsvermögen einiger Flüssigkeiten 158.
- Crowder (W.), Bestimmung der salpetrigen Säure in der Schwefelsäure 891.
- Crump (C.), Phenol 468.
- Dale (R. S.) und Schorlemmer (C.) Aurin 1118.
- Dalmon (J.), Phosphorerkennung 895.
- Dalziel (J.) und Thorpel (T. E.), zweifach Chlorschwefel 213.
- Damour (A.), Granat 1153; Idokras 1153.
- Dana (D.), Sandstein 1216.
- Dankworth (W.), Mehl 1076.
- Darmstädter (L.), Kaliumdichromat gegen Salpetersäure 803.
- Daubrée, Bildung der geschichteten Gesteine 1194; Meteoriten 1241.
- Daude, Blödit 1181.
- Davies (A. E.), Phosphorsäurebestimmung in Superphosphaten 906.
- Davis (G. E.), Bestimmung der salpetrigen Säure in der Schwefelsäure 893.
- Deacon (A.), Chlorfabrikation 1009.
- Debus, Ozon 207.
- Dehérain (P. P.), Humus 1062.
- De-Negri (A.), Apparat zur Messung der Gasdichte 973.
- Desclabissac (E.), fabrikmässige Darstellung von mangans. und übermangans. Salzen 1023.
- Des Cloizeaux, Krystallform des Quecksilberoxyds 334; Nadorit 1143; Montebrasit 1170.
- Despretz, Wärmeleitung in geschichteten Flüssigkeiten 69.
- Deus, vgl. Klaye.
- Dewar (J.), Picolin gegen übermangansaures Kali 754; Quelle 1233.
- Ditscheiner (L.), Lichtwellenlängen 149.
- Ditte (A.), Wärmeentwicklung bei der Oxydation des Magnesiums, Cadmiums, Indiums und Zinks 73; Einfluss des Erhitzens auf den Wärmeinhalt des Zinkoxyds, der Magnesia 74; Wärmeinhalt des krystallisirten und des amorphen Cadmiumoxyds 75; Spectraluntersuchungen 170; Schwefelselen 221.
- Divers (E.), Salze des Stickoxyds 235.
- Dogiel, vgl. Huppert.
- Dorner (H.), Kohlensäuregehalt der Luft in öffentlichen Gebäuden 267.

- Dorp, vgl. Liebermann.  
Dove (H. W.), Diamagnetismus aller Quarzarten 144.  
Dragendorff, Sennesblätter 820.  
Draper (H. N.), Theerfarbenindustrie 1107.  
Drasche (R. v.), Phästin 1146; Schweizerit 1190; Eklogit 1202; Olivinfels 1203; Serpentin 1205; Tachylit 1210.  
Drechsel (E.), Kaliumpentasulfid 210; Wasserstoffschwefel 211; Isomeres der unterschweifigen Säure 215.  
Drechsel, Metazinnsulfid 938.  
Drechsel (E.) und Finkelstein, Zinkphosphid aus Zinkäthyl 758.  
Dubrunfaut, Verbrennung von Kohlenstoff 258; Alkoholgährung 832; Conserviren der Eier durch Kalkwasser 1069; künstliche Milch 1070; Fette 1071.  
Dulk, vgl. Meyer.  
Dumas, vergleichende Spectraluntersuchungen 170; Blut und Milch 851; Verwendung der Gaize 1018; Salze im Boden 1067.  
Duperray (J. G.), Wasserdampfspannung 41.  
Duquesnel (H.), Aconitin 784.  
Dureau (B.), Reinigung der Zuckersäfte durch schweflige Säure 1082.  
Dusart und Bardy (Ch.), Phenoläther 475.  
Dutton (C. E.), Chemie des Bessemerprocesses 996.  
Dworzák (H.), Diabas 1203.
- Edlund (E.), Contacterregung der Metalle 121.  
Eghis (A.), Oxalsäureäther gegen Natriumamalgam 554.  
Eich (L.), Silbergewinnung 978.  
Ekman (J. L.), Meerwasser 1222.  
Ellery (R. J.), Nordlichtspectrum 169.  
Elliott (A. H.), Bestimmung des Schwefels im Roheisen 880.  
Emmerling, vgl. Jacobsen.  
Emmerling (A.) und Engler (C.), Styrolsynthese 455; Acetophenon gegen Brom 534.  
Enders (L.), Nachweis von Phosphor im Brod 896.  
Engelbach (Th.), Schwefel aus den Sodarückständen 1016.
- Engelhardt (A.) und Latschinoff (P.), Diphenyl 456; Thymol-oxydation, Dinitrothymol 483; Nitrinsäure gegen Salpeterschwefelsäure 614; Dinitrophthalsäure 634; gebromte  $\alpha$ -Thymolsulfosäure 679; Diphenylmonosulfosäure 679;  $\beta$ -kresolsulfosäure gegen Brom 682.  
Engler (C.), Brombenzonitril 752; vgl. Emmerling.  
Erkin (Ch.), Stickstoffgehalt von Gesteinen 237.  
Erlenmeyer (E.), Darstellung von absolutem Alkohol 383; Fleischmilchsäure 566; methylierte Isäthionsäure 655; Guanidin 700.  
Erlenmeyer (E.) und Hell (C.), Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs 580.  
Ernst (Fr.) und Zwenger (C.), Gallussäureäther 625.  
Ermolaiew (M.), neues Amylen 420.  
Etti (C.), Apatit 1191.  
Eulenburg, vgl. Vohl.  
Ewerlöf (F.), Aethylensulfoglycoläther 394.
- Fahlberg (C.), Bestimmung des Einfach-Schwefelmetalls in der Knochenkohle 886.  
Fairbairn (W.), Einwirkung der Kälte auf Eisen 1003.  
Faust (A.), Nitrochlorphenole 469; Frangulinsäure 492; Phtalsäurederivate 631.  
Faust (A.) und Saame (E.), Chlor-derivate des Naphtalins 485.  
Favre (P. A.), Wärmeentwicklungen bei Mischungen 71; Wärmevorgänge bei der Elektrolyse 137.  
Favre (P. A.) und Valsen (C. A.), Dissociation von Krystallen 118.  
Fellenberg (L. R. v.), Nephrit 1146.  
Field (J.) und Siemssen (G.), Ozerit 1090.  
Filhol (E.) und Mellies (J.), Einwirkung von Jod auf unlösliche Sulfide 212; Abscheidung der Thonerde 919; Trennung von Zink und Blei 932.  
Filopanti, chemische Nomenclatur 11.  
Finkelstein, vgl. Drechsel.  
Fischer (H.), mineralogische Mikroskopie 1129.  
Fischer (E.), vgl. Glutz.



- Fittbogen (J.), Gerstenpflanze 811.  
Fittig (R.). Gesetzmäßigkeiten in der aromatischen Gruppe 430; Bildung von Ditolyl 451 (5); Basicität der Gluconsäure und Lactonsäure 599.  
Fittig (R.) und Remsen (J.), Methylprotocatechusäure (Piperonylsäure) 623; Isophtalsäure 636.  
Fitz (A.), Traubenkernöl 807.  
Fizeaux, Brechung von Jodsilber 152.  
Flajolot, Bleiarсениат 1174; Eisenantimoniat 1174; Eisenzinkspath 1176.  
Fleck (H.), Reflector am Spectralapparat 149; Nachweis und Bestimmung organ. Stoffe im Wasser 877; Gasabsorptions- und -waschapparat 972; Schnelltrocknen von Leim 1073; Malzbereitung 1084.  
Fleischer (A.), Isoschwefelcyankalium 364; Persulfocycansäure 365.  
Fötterle (F.), Kainit 1183; Petroleum 1189.  
Follenius (O.), Lenkanilin 1108; Cerise 1109; vgl. Tuchs Schmidt.  
Follenius und Kopp (E.), Salze der Paraphenolsulfosäure 681.  
Ford (A.), Färben von Kautschuk u. dergl. mit Anilinfarben 1111.  
Forster (A.), schwarze Bergkrystalle 144; Phosphorescenz des Flußspaths 191; Rauchtöpas 1189.  
Foure, Vermeidung der Thonzelle beim Bunsen'schen Element 128.  
Franchimont (A.) und Zincke (Th.), Hexylalkohol 420; Capronsäure 595.  
Francis, vgl. Bolas.  
Franz (Benno), spec. Gewicht neutraler Lösungen von wolframs. Natron 383.  
Fremy, Gährung 830.  
Frenzel (A.), Lithioferit 1144; Hypochlorit, Bismutoferrit 1147; Pucherit 1168; Bittersalz 1181.  
Fresenius (H.), Rosolsäure 1120.  
Fresenius (R.), Bitte der analytischen Chemie an die moderne Chemie 862; Bestimmung von Schwefelwasserstoff neben Kohlensäure 885; Trennung der Molybdänsäure von Phosphorsäure 942; Emser Quellen 1226.  
Fresenius (R.), Neubauer (C.) und Luck (E.), Analyse phosphorsäurehaltiger Dünger 897 bis 903.  
Freund (A.), Producte der sauren Gährung der Weizenkleie 547; Capronsäure 596.  
Freyn (W.), Zuckergewinnung 1077.  
Friedburg (L. H.), Brombenzoesäure 604; Salicylsäure gegen Phosphorsuperbromid 614.  
Friedel (C.), scheinbare Verflüchtigung des Siliciums 269; Disiliciumhexachlorid 272.  
Friedel (C.) und Silva (R. D.), Isopropylchlorür gegen Chlor 396; Monochlorpropylen und Derivate 404.  
Friedländer (S.), Oxalsäureäther gegen Natriumamalgam 554.  
Friswell (R. J.), Thalliumdoppelsalz 317.  
Fritsch (K. v.), Santorin 1194.  
Frölich (O.), Argemoneöl 807.  
Frühling (R.), Eiweißumsatz 849.  
Fua (Ch.), Fleisch von pestkrankem Rindvieh 1069; Fette 1072.  
Fuchs (C. W. C.), Lava 1212.  
Fürstenau (C.), Ultramarin 1019.  
Gaabe (J.), Pikrotoxin 814.  
Galletly (J.), Schwefelwasserstoffentwicklung in Laboratorien 209; Concentration der Schwefelsäure 1010; Paraffin 1090.  
Gamble (J.), künstliche Eisdarstellung 1007; Chloralum als Desinfektionsmittel 1068.  
Gaudin (A.), künstliche Milch 1070.  
Gegerfelt (H. v.), wahrscheinliche Bildung von Glycerinäther 401.  
Geinitz (H. B.), Diamantvorkommen 1130.  
Gerland (E.), Einwirkung des Lichts auf Chlorophylllösungen 186.  
Gerland (E.) und Ranwenhoff (N. W. P.), Chlorophyll und Derivate 178.  
Gerland (W.), Einwirkung von schwefeliger Säure auf Calciumphosphat 278.  
Geromont (Fr.), Allylbromür gegen Bromwasserstoff 407.  
Gerstl (R.), System der Elemente 9.  
Geuther (A.), Verhalten des Phosphorchlorürs gegen Wasser 246; Monochlorquartenylsäure und Monochlor-tetracrylsäure 575; Darstellung der Aethyldiacetsäure 596; Nitrosodiäthylin 695; Aethyl- und Diäthyl-diacetsäureamid 729.  
Geuther (A.) und Michaelis (A.), festes Phosphoroxymid und -oxybromchlorid 250; Pyrophosphorsäurechlorid 251.



- Gibbs (W.), ammoniakalische Kobaltverbindungen 309; hexatomige Iridiumverbindungen 354.
- Gilbert, vgl. Lawes.
- Gill (C. H.), Rohrzuckerverbindungen mit Alkalisalzen 798; Prüfung glycoschaltiger Zucker 965.
- Gintl (W. F.), Einw. von Cyansilber auf Chlorkohlenoxyd 860; Copiren von Photographieen 1126.
- Girard (A.), Bornesit 799.
- Girard (Ch.) und Vogt (G.), Methyldiphenylamin 707; Naphtylaminderivate 718.
- Girard (E.), Sulfoharnstoff des Pseudotoluidins 738.
- Girard und de Laire, phenolsulfos. Anilin 682.
- Gladstone (J. H.) und Tribe (A.), Silberkrystalle 835; chemische Dynamik 13, 15, 16.
- Glendinning (N.) und Edger (A.), Bestimmung des Schwefels in Pyriten 879.
- Glutz (L.) und Fischer (E.), Chlor- und Cyanacetone 530.
- Göppert (H. R.), Bernstein 1187.
- Gölsmann (C. A.), Rübenzuckerfabrikation 1077.
- Gonnard (F.), Mesole 1159; Dolerit 1209.
- Goodmann (J.), Eiweiß in Fibrin 841.
- Goppelsröder (Fr.), atmosphärische Niederschläge 204, 1221; Quellwasser 1228.
- Gore (G.), thermoelektrische Wirkung zwischen Metallen und Flüssigkeiten 131; Fluorschwefel 213; Jodfluor 224; Fluorsilber 842; Lösungsfähigkeit des flüssigen Cyans 357.
- Gorup-Besanez (E. v.), Nitroglycerinexplosion 403; wilder Wein 816; Glycocholsäuredarstellung 855; Cholsäure 855; enormer Thongehalt einer Lunge 861; Dolomit 1214; Quellwasser 1225.
- Gottlieb (J.), Monochlorcitramalsäure 591.
- Graebe (C.), neue Klasse von Alkoholen, Acetylbenzolalkohol 370; vgl. Hübner.
- Graebe (C.) und Borgmann (E.), Dimethoxybenzoesäure 622.
- Graebe (C.) und Caro (H.), Acridin 721.
- Graebe (C.) und Liebermann (C.), Anthracenderivate 487; Anthrachinon gegen Phosphorsuperehlorid 543; Oxyanthrachinon 545; Anthrachinonmono- und -disulfosäure 683.
- Gräger (N.), Schmierseifenprüfung 952.
- Gräger, Reduction von Chlorsilber 340; Wiederherstellung von Silberlösungen 841; Preisselbeeren 812; Chlorkalkprüfung 889.
- Grewingk (C.), Rothkupfererz 1142; Phosphoritsandstein 1219.
- Grieffs (P.), Jodsalzylsäure 608; neues Phenylendiamin 710; aromatische Amidosäuren 751.
- Grieffsmayer (V.), Stärke und Dextrin gegen Jod und Gerbsäure 789.
- Grimaud (G.), condensirte Milch 1069.
- Grimaux (E.), Tollylenchlorid 454.
- Grimm (F.), secundärer Amylalkohol 419; Acetone gegen Alkalidisulfite 527; Destillationsproducte eines Gemenges von butters. und essigs. Calcium 532; Caprinon 534; Caprinsäure 599.
- Groth (P.), krystallographisch-optische Untersuchungen 4; Kobaltglanz 1134; Quarz 1139.
- Groth (P.) und Hintze (C.), Blödit (Simonyit) 1181.
- Grothe (H.), Druckfarben mit künstlichem Alizarin 1115.
- Grothe, Molybdänblau 1107.
- Grotowsky, Petroleum 1094.
- Groves, vgl. Bolas.
- Grüne (W.), Albumin aus Fischeiern 1103.
- Grünzweig (C.), Buttersäure verschiedenen Ursprungs 569.
- Gruner (L.), Verhalten von Eisen und Eisenoxyden gegen Kohlenoxyd 266; Phosphorit 1172; Phosphoritconcretionen 1219.
- Gubler, künstliche Milch 1070.
- Günther (N.), Alkaloidgehalt von Atropa Belladonna und Datura Stramonium 819.
- Günther, Gerbstoffbestimmung 955.
- Güttler (C.), Arseneisen 1133.
- Gunning (J. W.), Nachweis von Blut 970.
- Gustavsohn (G.), Phosphoroxychlorid gegen Borchlorid 250; Bildung von Metaphosphorsäurechlorid 253; Borchlorid gegen Schwefel 256; Einwirkung von Schwefel auf Kohlenstofftetrachlorid 259.

- Guthe (H.), Gmelinit 1159.  
Guthe, Krystallform des Essigpiperidinumoxydhydrats 787.  
Gutzkow (F.), Trennung von Gold und Silber 977; vgl. Brönnner.  
Guyot (P.), Selenüre 222; Kaliumjodchromat 306; Bestimmung der Flusssäure 890; flüssiges Feuer 1029; Dynamitpatronen 1033.
- Haase (A.), Milchproduction 851.  
Habermann, vgl. Hlasiwetz.  
Hädicke (H.), Verwendbarkeit des Schwefelkohlenstoffs in der Technik 1016.  
Hagemann (E.), Propionsäurebildung 554.  
Hagenbach (E.), Umsetzung von lebendiger Kraft in Schmelzwärme 62.  
Hager (H.), Salpetersäurebestimmung 894; Trennung von Chlor-, Brom- und Jodsilber 890; Phosphorerkennung 896; Nachweis von Kupfer 933; Citronensäureprüfung auf Weinsäure 953; Prüfung von Fruchtsäften 966.  
Hagge (R.), Gabbro 1203.  
Hahn (F. G.), Strohstoff 1102.  
Hahn (H. C.), Magnetkies 1136.  
Hamberg (N. P.), Phenol 468.  
Hampe (W.), Weichblei 984.  
Hankel (W. G.), Topas 1161.  
Hansemann (G.), innere Beschaffenheit der Gase 44.  
Hartig (Th.), Bau des Stärkemehls 789.  
Hartmann (C.), Anilinschwarz 1110.  
Harz (C. O.), Milchsäure aus Zucker durch Gährung 560; Gährung 827.  
Hasenbach (C. W.), scheinbare Isomere der Untersalpetersäure 237; salpetrige Säure 237; Chlorid, Bromid und Cyanid der Salpetersäure 238.  
Hasenclever (R.) und Helbig (W.), Rösten schwefelhaltiger Erze 980.  
Hauer (K. v.), Braunkohlenthon 1157; Basalt 1207.  
Hautefeuille, vgl. Troost.  
Hayes (S. D.), Petroleumnaphta 1092; Quellenuntersuchung 1233.  
Heath (J. M.), Thermodynamik 62.  
Heintz (E.), Beständigkeit des Strychnins 781; Pepsinpräparate 852.  
Heintz (W.), Alkalisilicate 276; Constitution der Diglycolsäure 553; Aethylidenchlor- und Aethylidenjodpropionsäure gegen Kalk 557; Zink- Calciumdoppelsalze der Aethylenmilchsäure 564; Fleischmilchsäure 564; Diäthylidenlactamidsäure 750.  
Heintze (L. J.), chlorbroms. Kali gegen Ammoniak 303; Kaliumbromchromat 306.  
Helbig, vgl. Hasenclever.  
Hell, vgl. Erlenmeyer.  
Heller (A.), Barometer 972.  
Henneberg (W.), Stoffwechsel 849.  
Henry (L.), Glycerinderivate 401; Dichlorhydrin 403; Propylenverbindungen 404; Bildung von Amylendinitrin 420; Chloralalkoholat gegen Phosphorsuperchlorid 512; Monochloride zweibasischer Säuren 546; Glycolsäureäthyläther 553; Glycerinsäureäthyläther 568; Synthese der Oxalsäure 742.  
Henwood (W. J.), Erzlagerstätten Cornwall's 1194.  
Hermann (R.), Eiscalorimeter 65; Niobium und Ilmenium 287.  
Herreshoff (J. B. F.), Chlorkalkprüfung 887.  
Herrmann (E.), Spannkraft gesättigter Dämpfe 41.  
Herschel (J.), Eiscalorimeter 64.  
Herter (P.), Sodalith, Granat 1153; Thulit 1154; Natrolith 1159; Erzlagerstätten Norwegens 1194.  
Hesse (O.), Opiumbasen 772; Chinarinden 826, 960.  
Hessenberg (F.), Perowskit 1162; Kalkspath 1175; Anhydrit 1179; Gyps 1180.  
Heurteau (E.), Petroleum 1189.  
Heys (Z.), Benzolhexachlorid 445.  
Highton (H.), absolute Temperatur, mechanische Aequivalenz der Wärme 64; neue galvanische Elemente 125.  
Hilgard (E. W.), Mississippidelta 1224.  
Hilger (A.), Weissnickelkies 1133; Olivinfels 1203.  
Hilger, Inosit 799; Paralbuminvorkommen 842.  
Himes, reciproke Flammen 195.  
Hind (H. Y.), Golddistricte 1195.  
Hintze, vgl. Groth.  
Hirsch (J. M.), Glycyrrhicindarstellung 802.

- Hirsch, vgl. Plantamour.  
Hirschberg (A.), Unschädlichmachung von Kalk im Thon 1041.  
Hitchcock (R.), Aufschließung des Chromeisensteins 920.  
Hittorf, Elektrolyse 134, 136.  
Hlasiwetz (H.), Umbelliferon 483; Basicität der Gluconsäure und Lactonsäure 598; Trinkerit 1187.  
Hlasiwetz (H.) und Habermann (J.), Proteinstoffe 836.  
Hoch (K.) und Kolbe (H.), Derivate von Chlorkohlenstoffen 395.  
Hochstetter (F. v.), Diamantbegleiter 1129; künstliche Vulkane 1194.  
Höfer (H.), Mineralvorkommnisse in Kärnten 1129; Bleiglanz 1186; Wulfenit 1167; Ilsemanit 1167; Plumbocalcit 1176; Bismutit 1177; Linarit 1182; Rosthornit 1187; Melaphyr 1206.  
Hoffmann (H.), Fermente 831.  
Hofmann (A. W.), Nachweis der Zus. von Phosphorwasserstoffgas 197; Volumverdoppelung bei Umwandl. von  $\Theta_2$  in  $\Theta$  198; ungeändertes Volum bei Umwandl. von  $\Theta_2$  in  $\Theta$  199; Phosphorwasserstoffgas 244; Nichtbildung des Kohlensulfids  $\Theta S$  260; Isodicyan säureäther 361; Benzolreinigung 444; Trennung der Aethylbasen 695; Darstellung von Aethylenbasen 699; Biuret 734; Phosphorwasserstoff gegen Jodäthyl 757; Darstellung der primären und secundären Phosphorbasen 759.  
Hofmann (A. W.) und Martius (C. A.), Methylierung im Anilin 706.  
Hoppe-Seyler (F.), Brenzcatechinbildung 476; Milchsäure aus Zucker ohne Gährung 561.  
Horsford (E. N.), Umwandlung von dreibasisch phosphors. Silber in metaphosphorsaures 254.  
Horsin-Déon (P.), Zucker-Kalk 792; Zucker-Kalk-Kohlensäure 792.  
Horstmann (A.), Berechnung der Zersetzungswärme 120.  
Houston (E. J.), Farbenwechsel durch Erhitzung 146.  
Houzeau (E. J.), Bestimmung des Stickstoffgehalts der Düngmittel 891.  
How, Winkwerthit 1178; Wasseranalyse 1238.  
Howard (D.), Siedepunkt von Flüssigkeitsmischungen 39; neues Alkaloid der Chinarinde 780.  
Hudson (H.), Wärmeaustausch 120.  
Hübner (H.) und Graebe (C.), Constitution des Benzols und Ortsbestimmungen aromatischer Verbindungen 430.  
Hübner (H.) und Müller (Fr. C. G.), Orthotoluolsulfosäure 669;  $\beta$ -Parabromtoluolsulfosäure 675.  
Hübner (H.) und Terry (Nat. M.),  $\alpha$ -Bromtoluolsulfosäure und  $\alpha$ -Toluolsulfosäure 672.  
Hüfner (G.), amidhaltige Körper gegen unterbromigs. Natron 726; Anwendung des unterbromigsauren Natrons zur Analyse 867.  
Huizinga, Harnprüfung auf Zucker 967.  
Hunt (T. St.), Petroleum 1188; Versteinerungen 1192; Granit 1200.  
Hunter (J.), Absorption von Gasen durch Kohle 56.  
Huppert (H.), Methylguanidin gegen Monochloressigsäure 700; Morphin 775.  
Huppert (H.) und Dogiel (J.), Bildung von Biuret 737.  
Igelström (L. J.), Andalusit 1147; Cordierit 1153; Zeolithe 1157.  
Jacobi (J.), Entfernung der Phosphorsäure aus den Eisenerzen 990.  
Jacobsen (O.), Chlorsubstitutionsproducte des Aethers 385; Chloral gegen Alkohole und gegen Amide 510; Chloralhydrat 512; dreifach gechlortes Chloräthoxyäthyliden 513, (1); Geraniumöl 803; Delphinfleischflüssigkeit 844; Torf 1089.  
Jacobsen (O.) und Emmerling (A.), Synthesen in der Harnsäuregruppe 739.  
Jacot (A. d.), Verarbeitung der Kalisalze in Kalusz 1017.  
Jaffé (M.), Nachweis und Bestimmung des Indicans insbesondere im Harn 969.  
Jagielski (V.), Kumifs 1071.  
Jani (W.), Aufarbeitung von Umrückständen 331; Phosphorsäuretitrierung mittels Uranlösung 908.

- Jannasch (P.), Dimethylbenzol 453; Steinkohlentheerölproducte 454; Cumidinsäure 688; Meteoreisen 1241.  
 Jannasch (P.) und Süssenguth (H.), Dibrompseudocumol 456.  
 Janssen (J.), Sonnenspectrum 168.  
 Jasnüger (J. N.), Farben aus Kohlen und Torf 1108.  
 Jazukowitsch (N.), mono-, di- und tri-chlormethylschweflgs. Kalium gegen Aetzkali 659.  
 Jean (F.), Schwefelnatrium als Löthrohrreagens 862.  
 Jehn (C.), Euxenit 1167.  
 Jeremejew (P. v.), Diamantvorkommen 1130; Xanthophyllit 1160.  
 Jobst (J.), Javanische Chinarinden 825.  
 Jörgensen (M.), Superjodide der Alkaloide 767.  
 Johnson (W. H.), Roheisenerzeugung 1002.  
 Joule (J. P.), Einwirkung der Kälte auf Eisen 1008.  
 Juge vgl. Kodl.  
 Julien (A. A.), neues Mineral 1160.
- Kachler (J.), salpeters. Campher 522; Camphoronsäure 644; blaues Chamillenöl 808.  
 Kämmerer (H.), Sauerstoffverbindungen der Halogene 225; organische Schwefelsäurederivate 654; Benzoschwefelsäure 686; Anwendung des Broms zur Analyse 866.  
 Karsten (H.), Gasanalyse bei pflanzenphysiologischen Untersuchungen 869.  
 Kast und Bräuning, Freiburger Hüttenbetrieb 988.  
 Keiser und Schmidt, Taucherbatterie 129.  
 Keith (N. S.), Goldamalgamation 975.  
 Kekulé (A.), „Vorlauf“ der Spiritusfabrikation 503.  
 Kempf (Th.) und Kolbe (H.), Elektrolyse des essigs. Kaliums 549.  
 Kennigott (A.), Sandbergerit 1137; Magneteisen 1142; Nephrit 1146; Epidot 1153; Diabantachronnyn 1160; Variscit 1173; Silicoborocalcit 1179; Salmiak 1184; Salzhagel 1185; Chlornatriumhydrat 1185.  
 Kessler (F.), Phosphorbestimmung im Roheisen, Stahl und Stabeisen 896.
- King (W.) und Rowney (T. H.), Ophit 1206.  
 Kirpitschow (M.), Titrirung des Kupfers im Messing 936.  
 Klaye (A.) und Deus (A.), Trennung des Nickels vom Kobalt und des Zinks vom Nickel 930.  
 Klein (C.), Zinkblende 1136; Korund 1141; Chrysoberyll 1143; Apatit 1171; Atacamit 1186.  
 Klever, Löslichkeit von Medicamenten in Glycerin 398.  
 Klocke (Fr.), Wachsthum der Krystalle 3.  
 Knapp (Fr.), Wesen der Hydraulicität von Mörteln 1050.  
 Knapp (K.), Bestimmung der freien Kohlensäure im Brunnenwasser 873.  
 Knop (A.), aus Phosphorsalz und Borax krystallisierte Titan- und Zinnverbindungen 318; Pyrochlor 1165.  
 Kobell (F. v.), Thallium in Zinkblenden 1136; Marcolin 1143; Asbolan 1144; Monzonit 1153; Bismutit 1177; Steinsalz 1184.  
 Koch (K.), Nachweis von Curarin 961.  
 Kodl (J.) und Juge (J.), Deckapparat für Zucker 1082.  
 Köhler (H.) und Schimpf, Phosphor gegen Terpentinöl 242.  
 Kölle (R.), Dimethyl- und Diäthylprotocatechusäure 620.  
 König (J.), Fällung der Phosphorsäure durch Molybdänsäure 907.  
 Köthe (G.), Einwirkung von Jod auf eine Auflösung von schwefligsaurem Natron 216.  
 Köttsdorfer, vgl. Schneider (F. C.).  
 Kohlfürst (L.), Daniell'sche Batterie 129.  
 Kohn (F.), Eisenmangan zur Stahlfabrikation 995.  
 Kokscharow (N. v.), Beryll 1155; Weißbleierz 1175.  
 Kolbe (H.), Structurformeln 10; Basicität der Schwefelwasserstoffsäure 209; Möglichkeit isomerer Kohlenoxysulfide 264; Constitution der Diglycolsäure und Glycolamidsäuren 558; Constitution von Chlorcitramalsäure und Citramalsäure 598; Verhalten der Citraconsäure gegen Untersalpetersäure 594; Laboratoriumseinrichtungen 971; vgl. Kempf.

- Kolbe (H.) und Saytzeff (M.), Wirkung des vom Palladium absorbierten Wasserstoffs 203.
- Koller (Th.), Walnußrinde 813; Filtrirapparat 973.
- Koninck (L. de) und Marquart (P.), Bryonicin = Nitronaphtalin 827.
- Koosen (J. H.), Grove'sches Element 180.
- Kopp (E.), Paraphenolsulfosäure 681; nasse Verarbeitung schwefelhaltiger Erze 982; Kupfergewinnung 986, 987; Zinnpulverdarst. 988; Panzerplatten 1000; Holzröhren 1102; Unterscheidung der Gespinnstfasern 1103; Indigo 1106; Palatin-Orange, Indulin 1118.
- Kosmann (B.), Hypersthen und Brookit 1145.
- Kosmann (C.), Verwitterung 1195.
- Kosmann, Puddelproceß 998.
- Krämer (G.) und Pinner (A.), „Vorlauf“ der Spiritusfabrikation 505; Metaldehyd gegen Ammoniak 507.
- Krall, vgl. Claus.
- Kraut (K.), Zersetzung des Phosphorchlorürs durch Wasser 245; Einwirkung von Salzen auf Alkohol 383; Milchsäureäthyläther gegen essigs. Zink 563; Essigpiperidinverbindungen 787.
- Kraut (K.) und Popp (O.), Natriumamalgam und Kaliumamalgam 333.
- Krecke (F. W.), Dissociation wässriger Eisenchloridlösungen 111.
- Kreusler, vgl. Ritthausen.
- Kreutz (T.), Trachyte 1207.
- Krippendorf, Glasversilberung 1058.
- Kriwanek (A.), schwedische Zündhölzer 1034.
- Kriwaxin (W.), Aethylen 391; Aethylenbromid gegen Wasser 392; Aceton gegen Chlor 529.
- Krötke (C.), Stärkesucker 1076.
- Krok (J. M.), Derivate von Luteo- und Roseokobaltjoddesulfaten 310.
- Kühn (G.), Milchproduction 851.
- Künzel, vgl. Montefiore-Levy.
- Kunlberg, vgl. Beilstein.
- Kundt (A.), anomale Dispersion 155, 156, 157, 158.
- Kurbatow (A.), Weihrauch 809.
- Kurtz (M.), Weinsäurefabrikation 1086.
- Kurz (A.), Barometer 972.
- Labarre (V.), Conservirung von Kartoffeln 1075.
- Laborde, Erwärmung des Wassers 1007.
- Ladenburg (A.), Reductionsproducte des Kieselsäureäthers und deren Derivate 493; Stanntriäthyl 501; Stanntriäthylphenyl 502.
- Laire (de), vgl. Girard.
- Lallemand (A.), Beleuchtung, Absorption und Fluorescenz 175.
- Lamansky (S.), Wärmespectrum des Sonnen- und Kalklichts 120.
- Landolt (H.), Amalgam aus substituirten Ammoniumverbindungen 232; Nachweis von Phenol 949.
- Lang (V. v.), dynamische Theorie der Gase 46; Einströmung von Gasen 47; anomale Dispersion 157; Guarmit 1160; Leukophan 1161.
- Lapeyrère, Weinprüfung 966.
- Lasaulx (A. v.), Anfänge der Krystallbildung 1194; Kohlen im Contact mit Basalt 1209; Laven 1210.
- L'atschinoff, vgl. Engelhardt.
- Laur (P.), mexikanische Erzlagertstätten 1195.
- Lawes (J. B.) und Gilbert (J. H.), Drainwässer 1061.
- Lea (Carey), Photographie 1123; unsichtbare Bilder 1125.
- Le Bel, Petroleum 1091.
- Le Blanc (F.), Flüssigkeiten für das Bunsen'sche Element 128.
- Lebon (G.), Xanthin in Harnsteinen 859.
- Lecoq de Boisbaudran, Einfluß der Temperatur auf Strahlenbrechung und Spectren 172; der elektrische Strom zur Erkennung und Bestimmung einiger Metalle 864.
- Lee (R. H.), Atomgewichte von Nickel und Kobalt 309.
- Leeds (A. R.), Atomgewichtstabellen 11.
- Lefort (J.), Nachweis von Blut 969.
- Leist (A.), schwefels. Wismuthoxyd 329.
- Lemoine (G.), einfache durch Rückbildung begrenzte chemische Umsetzungen 117; Umwandlung der allotropischen Zustände des Phosphors in einander 241.
- Lennep (J. Roeters van), Bromsulfo-benzoesäure und daraus entstehende Säuren 687.

- Leod, vgl. M'Leod.  
Leroux (F. P.), anomale Dispersion 164.  
Leroux, vgl. Schloer.  
Lesley (J. P.), Titaneisen 1168.  
Leube (G.), Carbonsäureprüfung 950.  
Leuchs (G.), Indigo 1105.  
Leutner (W. v.), Vanille 815.  
Levallois (J.), Bohnen 1220.  
L'Hôte (L.), Bestimmung gasförmiger Explosionsproducte 869, 1033.  
Liebe (K. Th.), Beyrichit 1185.  
Lieben (A.), Aethyläther 885; Verbindungen von Valeraldehyd mit Kaliumcarbonat 517.  
Lieben (A.) und Rossi (A.), Methylalkohol aus Ameisensäure 375; Jodäthyl gegen alkoholische Kaliklösung 888; normaler Butylalkohol 411; Reindarstellung der Normalbuttersäure 571; normale Valeriansäure 588; normales Butylamin 698.  
Liebermann (C.), Farbstoff aus Dinitroanthrachinon 545; Dinitro- und Diamidoanthrachinon 721; neben Alizarin entstehendes Nebenproduct 1115; Cochenille 1120; vgl. Graebe.  
Liebermann (C.) und Chojnacki (C.), Opiansäure gegen Schwefelsäure 687.  
Liebermann (C.) und Dorp (W. A. van), Cochenille 1120.  
Liebermann (C.) und Kretschmer (O.), Propargyläther 409.  
Liebig (J. v.), Seidenraupenkrankheit 817.  
Lill (M. v.), Ullmannit 1184.  
Limpricht (H.) und Schwanert (H.), Tolanverbindungen 458; isomere Alkohole  $C_{14}H_{14}O_2$  462; Benzoin 520.  
Lincke (R.), Sandstein 1217.  
Lindsay, Nordlichtspectrum 169.  
Linnemann (E.), Verbesserung der fractionirten Destillation 40; aus salpetrig. Aminbasen entstehende Alkohole 370; Aethylverbindungen 381; Reindarstellung von Propyl- und Isobutylalkohol 397; Einwirkung von Chlorcalcium auf Glycerin 398; Pinacon gegen Jodwasserstoff 422; Essigsäure 548; Propionsäure 555; Buttersäure 571.  
Linnemann (E.) und Zotta (V. v.), Methylalkohol aus Ameisensäure 375; Umwandlung von Trimethylcarbinol in Isobutylalkohol 416; Milchsäure aus Aceton 562.  
Lissagaray (H.), Eiweißkrystalle 839.  
Lissenko (K.), Diamantvorkommen 1130.  
Loebisch (W.), schwefelhaltiger Körper des Harns 853.  
Löhr (M.), Pfeilgifte 781.  
Lösecke (A. v.), Suppenpilz 812.  
Loew (O.), Elektrocapillarwirkungen, Chemosmose 141; Isomere des Amyls 418; Buttersäuregährung 834; Albuminabkömmlinge 840.  
Löwe (J.), Bestimmung des Schmelzpunkts organischer Körper 24.  
Löwenthal (J.), Transpirationsanalyse 870.  
Lommel (E.), Einwirkung des Lichts auf Chlorophyll 186.  
Losanitsch (S. M.), Tetranitrodiphenyl 458.  
Lossen (W.), Chlorhydrate des Hydroxylamins 693.  
Louvel, Aufbewahrung von Getreide 1075.  
Luck (E.), Braunsteinprüfung 929; vgl. Fresenius.  
Ludwig (E.), Zinkspath 1176; Diabas 1203; Meteoreisen 1248.  
Ludwig (H.), Dichtigkeit der Elemente und ihrer Oxyde 57; Classification der Gerüche 870; Mehl 1075.  
Lumpe (E.), Meteorit 1288.  
Lunge (G.), Chlorkalkprüfung 887; Wiedergewinnung der salpetrigen Säure in Schwefelsäurefabriken 1011; Concentration der Schwefelsäure 1014; Fabrikation von Aetsbaryt und Schwefelbaryum 1018; Zucker aus Melasse 1088.  
Luynes (de), Orcin gegen Zinkstaub 480.  
Lwow (M.), Versuche zur Darstellung von Quintanen 418.  
Macadam (St.), Steinkohlengas 1095.  
Märcker (M.), Ammoniakbestimmung vermittelt Magnesia 895; Stoffwechsel 849.  
Maisch (J. M.), Morphinhydrocyanat 774; essigs. Morphin 774; Chinin gegen Jodkalium und Eisenchlorid 780.  
Maisch (M.), Leim 857.

- Maisch, Caranna 812.  
 Mallet (J. W.), Meteoreisen 1242.  
 Mallet, Sauerstoffdarstellung aus Luft 205.  
 Maly (E.), Kreatinin aus Harn 748; Harnprüfung auf Zucker 968.  
 Mangon (H.), Apparat zum Erhitzen des Weins 1086.  
 Mann (C.), Trennung des Chinins vom Chinidin 961.  
 Marangoni (C.), Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander 18.  
 Marceet (W.), Blut und Muskelgewebe 851.  
 Marignac (C.), Dichtigkeit von Salzlösungen 59; Auflösungswärme der Metalloxyde 76.  
 Markownikoff (W.), Dichlorhydrin in Dichloraceton 403; Pseudoheptylen 414.  
 Marquart, vgl. Koninek.  
 Martin (A.), Bittersalzquelle 1229.  
 Martius, vgl. Hofmann.  
 Maskelyne (N. St.), Dioptas 1156; Andrewsit 1174; neue Kieselsäuremodifikation im Breitenbacher Meteorit 1287; Meteorit 1238.  
 Massey (A. H.), Chlorkalklösung 888.  
 Matthieu (E.) und Urbain (V.), Blutgase 853.  
 Maumond (E. J.), Hammerschlag 296; Chlornatrium-Saccharat 795.  
 Maw (H.), Ofen für Kohlenstaub 1089.  
 Mayer (A.), alkoholische Gährung und Ernährung des Bierhefepilzes 883.  
 Mayer (E. L.), Morphinderivate 775.  
 Mayrhofer (J.), Umwandlung von Arsensäure in Arsenchlorür 256.  
 Mees (R. A.), Avogadro'sches Gesetz 111.  
 Meinecke (K.), Bestimmung des Schwefels und Phosphors im Eisen 881.  
 Meissner (G.), Copiren auf photographischem Weg 1126.  
 Melliès, vgl. Filhol.  
 Melsens, Verhalten von Kaliumjodat im Thierorganismus 851.  
 Mendelejeff (D.), periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen Elemente 5, 9; Cer 293; Atomgewicht des Indiums und des Urans 312.  
 Mène (Ch.), Schieferthon 1216.  
 Menschutkin (N.) und Jermolajew (M.), Chlor- und Jodacetamid 728.



- Mirus (R.), Verunreinigung durch Schwefelantimon 326.  
Mizerski (K.), Hexahydrophthalsäure 686.  
M'Leod (H.), Isomere des Amyls 418.  
Möhl (H.), Dolerit, Tachylit 1209.  
Moffat (R. C.), Nachweis von Alaun im Mehl und Brod 919.  
Mohr (Fr.), Natur des Hydratwassers 12; Affinität 12; Avogadro'sches Gesetz 49; spezifische Wärme der Gase 66; Wärmeleitung in Gasen 68; Wärmewirkungen des Wassers bei Lösungen 71; brechende Kraft der Gase 158; metallische Natur des Wasserstoffs 202.  
Moigno (Abbé), Saccharimetrie 1083.  
Moissenet (L.), Thon 1157.  
Moissenet, tellurisches Eisen 1182.  
Mollins (J. de), Eisensäure 299.  
Moncel (Th. du), Einfluss der Größe der Elektrodenplatten 125.  
Mond (L.), Schwefel aus den Sodarückständen 1015.  
Montefiore-Levy (G.), und Künzel (C.), Phosphorbronze 988.  
Moore (G. E.), Elektrolyse der Cyaneessigsäure 552.  
Morkownikoff, vgl. Markownikoff.  
Morris (W.), Verfälschung von Nahrungsmitteln 1076.  
Morton (H.), Fluorescenz 177.  
Moschini (L.), Olivenöl gegen Sonnenlicht 185.  
Mousson (Alb.), Theorie der Capillarerscheinungen 17.  
Moutier (J.), Lösungswärme der Gase 67; Berechnung der Zersetzungswärme 120.  
Muck (F.), Bildung von Trithionsäure 221; Trennung der Molybdänsäure von Phosphorsäure 942.  
Müller (Alex.), Wolkenlicht für Chromometrie 870; Verbrennungsöfen 974.  
Müller (Armand), Conservirung von Holz 1101; Anilinschwarz 1110; Werthbestimmung der Anilinfarbstoffe 1112; Türkisch-Rothfärberei 1117.  
Müller (C.), Chloralhydratprüfung 949.  
Müller (F. C. G.), Erhitzen des Quecksilbers durch den galv. Strom 199; Condensation von Ammoniak 200; vgl. Hübner.  
Müller (J.), Spectralscale 160.  
Müller (J. J.), spectroscopische Untersuch. grüner Blätter 178.  
Müller (M.), Schwefeläthyle 390.  
Müller (O.), Mandelsäure 686; Sulfanilsäure 667.  
Müller (W.), Abschwächung der chemischen Kraft durch Beimengungen 12; Einwirkung von Wasserdampf und Wasserstoff und von Kohlenoxyd auf Eisen, Eisenoxyduloxyd und Eisenoxyd 294; Goldrubinglas 1055.  
Münder (G.) und Tollens (B.), Allylalkoholchlorür in Dichlorhydrin 408.  
Muir (M. Pattison), Antimonglanz 1185.  
Mulder (E.), Allantoïn und Derivate 748.  
Mulder (E.) und Embden (C. E. van), elektrochem. Experimente 199.  
Munroe (C. E.), Thonfilter 865; Phosphorsäurebestimmung 906.  
Myers (J.), Zersetzungstemperatur des Schwefelwasserstoffgases 208; Arsengehalt des Schwefelwasserstoffs 209.  
Nahapetian (A.), Triäthylcarbinol 423.  
Narr (F.), Erkaltung und Wärmeleitung in Gasen 67.  
Naumann (A.), Verdampfung und Wiederverdichtung fester Körper 38; Avogadro'sches Gesetz 47, 48; Dissociationsspannungen des carbaminsauren Ammoniums 115; Zeitdauer der Dissociation und Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums 116; Berechnung der Zersetzungswärme 120.  
Nenki (M.), Harnsäuregruppe 741.  
Neubauer (C.), Phosphorerkennung 896; Gerbsäurebestimmung 954; vgl. Fresenius.  
Neumann (Ph.), explosive Körper 1084.  
Newbery (C.), Serpentin 1156; Herschelit, Phillipsit 1159; Epidotfels 1202.  
Nicholson (E.), Bestimmung stickstoffhaltiger Substanzen im Wasser 877.  
Niedzwiedzki (J.), mineralogische Topographie Oesterreichs 1129; kristallisirter Sandstein 1175; Trinkerit 1187; vulkanische Gesteine 1207.



- Nilsson (L. F.), Sulfide des Arsens 254.  
 Nordenskiöld (A. E.), Meteoreisen 1238.  
 Nordström (Th.), Doppelsalze des Schwefelcyanquecksilbers 363; Graphit 1180.  
 Nowak (J.), Stickstoffgehalt des Fleisches 847; Stickstoffbestimmung mit Natronkalk 944.
- Odling (W.), Phlogiston und Energie 61; Chlorfabrikation 1009.  
 Oechsle (Chr.), Control-Metallthermometer 972.  
 Oppenheim (A.), Trichlorallyl gegen Chlor 406; Jodallylquecksilber 406.  
 Oudemans (A. C. jun.), Emanationen 1220.  
 Oudry, Metallüberzüge 1006.
- Paalzow, Ausdehnung von Metallen 61.  
 Packard, vgl. Birnbaum 281.  
 Papillon (F.), Giftigkeit der Elemente 171.  
 Parker (J. Sp.), Manganbestimmung 928; Bessemerflamme 999.  
 Parnell (E. W.), Fällung der phosphors. Ammoniak-Magnesia 909.  
 Parry (J.), Roheisenerzeugung 997.  
 Pasteur, Gährung 829, 830.  
 Paterno (E.), Chlorbromkohlenstoffe 259; Phenol und Anisol gegen Benzylchlorid und Zink 468; Chloral gegen Chlorbromphosphor 512.  
 Paterno (E.) und Pisati, Aethylidenbromid 393; Dichloraldehyd gegen Phosphorsuperchlorid 507.  
 Pattinson (J.), Eisenspath 1176.  
 Paul, Blödit 1181.  
 Peckolt (Th.), *Persea gratissima* 814.  
 Peligot (E.), Salze im Boden 1067.  
 Pelouze, Sorbit 798.  
 Pelsin, Berechnung der Zersetzungswärme 120.  
 Perceval, Aluminit 1183.  
 Perkin (W. H.), Anthracen 487; Dichloranthracen 488; Dichlor- und Dibromanthracendisulfosäure 680.  
 Pernod, Krappfärberei 1116.  
 Petersen (K.), Einfluß des Mergels auf den Ackerboden 1065.  
 Petersen (Th.), Constitution des Alizarins und Naphtazarins 489; Pyromorphit 1170; Staffelit 1172; Coaraleolactin, Variacit 1173; vgl. Böttger.
- Petit (A.), Farbstoff aus Eserin 788; neue Gährungstheorie 832.  
 Pettenkofer (M. v.), Trinkwasser 871.  
 Pfaff (Fr.), Wirkung des Drucks auf chemische und physikalische Vorgänge 16; Wasser und Chlornatrium in Gesteinen 1193.  
 Pfannkuch (Fr.), Cyanoform 376; Sulfoform 376; Bildungsweise von Kohlenwasserstoffen 434.  
 Pfandler (L.), Grundgleichung der dynamischen Gastheorie 43; Energiedifferenz des Natriumphosphats bei verschiedenem Gehalte an Krystallwasser 118.  
 Pfeffer (W.) und Sachs (J.), Kohlensäurezerlegung in grünen Blättern durch verschiedenfarbige Strahlen 186.  
 Pfeiffer (E.), Darstellung von Kohlensäure 268.  
 Pflücker (y Rico), Wolfram 1170.  
 Pfundheller (C. L.), Amaranthfarben von Wolle 1109.  
 Philipps (J.), Sauerstoff aus Luft 1006.  
 Phillips (A.), Schiefer 1197.  
 Phipson (T. L.), Wallnufshölze, Regianin und Regiansäure 813; Gold 1131; Schiefer 1197.  
 Pichler (A.), Tiroler Mineralvorkommnisse 1129; Zirlit 1144; Sericit 1160; Dolomit 1176; Pseudomorphosen 1190; tiroler Gesteine 1194.  
 Pierre (H. Sainte-), Zersetzung des sauren schwefligsauren Kali's 276.  
 Pierre (J.), Chlorsilber 340; Alkoholgährung 832.  
 Pierre (J.) und Puchot (E.), Destillation einander nicht lösender Flüssigkeiten 39; spec. Volum und Ausdehnung von Flüssigkeiten 60; Gährungsalkohole und Derivate 871; Acetylaldehyd gegen Aethylalkohol 506.  
 Pile (W. H.), Beaumé's Hydrometer 60.  
 Pincus, Ozonbildung 207.  
 Pinner (A.), Acetaldehyd gegen Chlor 506; Verbindung von Aldehyd und Sulfaldehyd 506; vgl. Krämer.  
 Pisati, vgl. Paterno.  
 Plantamour und Hirsch, Ausdehnung von Metallen 61.  
 Pollacci (E.), Mangan im Blut, in der Milch, im Ei 852.

- Ponomareff, Acetyljodid gegen Silber und Kupfer 547.
- Popoff (A.), Oxydation der Acetone 523; Isobuttersäureoxydation 572.
- Popp (O.), Drehung der Polarisations-ebene durch Ricinusöl 192; *Acacia nilotica* und *Hibiscus esculentus* 815; Fledermausexeremente 860; vgl. Kraut.
- Pošepný (F.), Glammgesteine Siebenbürgens 1195; Salzseen und Steinsalz 1280.
- Potter (W. B.), Eisenspath 1176.
- Pratesi (L.), phenolsulfos. Anilin 682.
- Preufner, Koprolithe 1191.
- Prevost (E. W.), Monochloressigsäure- und Amidoessigsäurephenol 476.
- Preyer (W.), quantitative Bestimmung von Farbstoffen durch Lichtabsorption 190.
- Prianichnikow (J.), Dimethylpseudo-propylcarbinol 421.
- Priwoznik (E.), Leclanché'sche Kette 129; Bildung von Chlorzinkammon 312; Mühlgold 976.
- Procter (W.), Opium 771, 957.
- Procter, elektrische Gesetze 126 (3).
- Prölfs (O.), Granulit 1200.
- Puller (R. E. O.), Arsenbestimmung 910.
- Pumpelly (R.), Kupfer 1181; Pseudomorphosen 1190.
- Puscher (C.), Lüsterfarben und schwarzer Ueberzug auf Metallen 1004.
- Quenstedt (F. A.), Meteoriten 1236.
- Quincke (G.), Theorie der Elektrolyse und der Elektricitätsleitung in Flüssigkeiten 182.
- Raab (L.), Verbreitung von Baryum und Mangan 1129; Chromeisen 1143; Stilbit 1159.
- Rammelsberg (C.), kohlensaurer Kalk 276; Amblystegit 1145; Chabasit 1159; Tantalat und Niobate 1163; Tapiolith 1164; Pyrochlor 1165; Ytrotantalit u. s. w., Euxenit 1165; Wöhlerit 1167; Meteorit 1237; Meteoreisen 1289.
- Rankine (J. M.), Thermodynamik 62.
- Raoult (E. M.), Umwandlung von Rohrzucker in Traubenzucker durch Licht 795.
- Raoult, Condensation des Wasserstoffs auf Nickel und Palladium 208.
- Rath (G. vom), Eisenkies 1135; Zinnstein 1141; Wollastonit 1144; Angit 1145; Diallag 1145; Amblystegit 1145; Monticellit 1146; Gadolinit 1146; Kalknatronfeldspathe 1149; Orthoklase 1150; Albit 1151; Ersbyit 1152; Babingtonit 1154; Liévril 1155; Allophan 1157; Humit 1161; Kalkspath 1175; Blödit 1182; Leucit 1212.
- Rauwenhoff, vgl. Gerland.
- Rayet, Sonnenspectrum 168.
- Recknagel (G.), Theorie der Gase, physikalisches Verhalten der Kohlensäure 48.
- Redwood (B.), Petroleum 1094.
- Regnault (V.), Dampfspannung des Quecksilbers 50; Wärmewirkungen bei Ausdehnung und Zusammendrückung von Gasen 66; Verdampfungswärme sehr flüchtiger Flüssigkeiten 66; Manometer 972.
- Reichardt (E.), Blut und Harn bei Leukämie 858; Härtebestimmung des Wassers 875, 877; Nachweis der Salpetersäure 898; Destillationsvorrichtung 973; Blödit 1182.
- Reiche (A.), Natriumzünder 1035.
- Reichenbach (E.), Maulbeerblätter 817.
- Reichert (E.), Thermoregulator 65.
- Reim (Fr.), Hämatoxylin 484.
- Reimann (M.), Beizen der Baumwolle 1104; Indigo 1105.
- Remsen (J.), Toluolsulfosäuren gegen Oxydation 668; Sulfobenzoësäuren und Sulfoxybenzoësäure 686; Sulfosalicylsäuren 692; vgl. Fittig.
- Renard (A.), Olivenölprüfung 967.
- Reusch (E.), Bezeichnung der Hemiedrie durch stereographische Projection 1.
- Reufs (R. v.), Aragonit 1175.
- Reveil (P. O.), Opium 824.
- Reverdin (Fr.), Alizarin 489; künstliches Alizarin, Purpurin 1116.
- Reynolds (J. E.), Acetone gegen Quecksilberoxyd 527; Sulfoharnstoff gegen Aldehyd 738.

- Reynolds, Harmotom 1159.  
 Rheineck (H.), Krystallwassergehalt einiger schwefelsaurer Eisenoxyddoppelsalze 299; Gährung 833; volumetrische Bestimmung des Eisens und Ferrocyan 924; Trennung des Eisenoxyds vom Uranoxyd und Phosphorsäurebestimmung mittels Uran 941; Colorimeter, Lactometer 1107.  
 Richter (O.), Typo-Nucleus-Theorie 12.  
 Richter (R.), Porphyroide 1199.  
 Richter (V. v.), Aether der salpetrigen Säure 375; Constitution von Benzolderivaten 430; Parabromnitrobenzol 447; Jodanisol 475; Metabrombenzoesäure 607; Metajodbenzoesäure 608.  
 Richter, Zinkblende 1136.  
 Richters (E.), Fällung der Phosphorsäure durch Molybdänsäure 907; Verhüttung der Röstrückstände der Schwefelkiese 991.  
 Richthofen (F. v.), chinesischer Porcellanthon 1040.  
 Rieckher, Umwandlung von Arsensulfür in -chlorür 255.  
 Riley (E.), Roheisen 1002.  
 Rinne (A.) und Tollens (B.), Oxydation des Allylkohols 408.  
 Rising, Atacamit 1186.  
 Ritter (E.), Eiweißstoffe in Harnstoff 842.  
 Ritthausen (H.) und Krenslor (U.), Asparagin und Glutaminsäure 737; Leucin 749; Stickstoffbestimmung mit Natronkalk 944.  
 Rive (A. de la) und Sarasin (E.), Wirkungen des Magnetismus auf die elektrischen Entladungen 144.  
 Robert (J.), Diffusionsapparat zur Zuckergewinnung 1078.  
 Römer (P.), Diazoverbindungen gegen schweflgs. Alkalien 722; Strychnin gegen Monochloressigsäure 783.  
 Roger (E.), Theorie der Capillarerscheinungen 18.  
 Roscoe (E.), Bestimmung löslicher Vanadate 942.  
 Roscoe (H. E.) und Thorpe (T. E.), Gesamtintensität des Tageslichts während einer Sonnenfinsternis 179.  
 Roscoe, neues galvanisches Element 127 (2); Bessemerflamme 997.  
 Rose (G.), Isomorphismus von salpetersaurem Natron und kohlensaurem Kalk 276; Kalkspath 1175; Anhydrit 1179.  
 Rose (H.), Nitrobenzolsulfosäure 666; Nitromesitylensulfosäure 677.  
 Rosenbusch (H.), Quarz 1140; Marit 1190; mikroskopische Schliffe 1194.  
 Rosengarten (F.) und Strecker (A.), Caffeldin gegen Baryumhydrat 785.  
 Rosenstiehl (A.), Indigo 756.  
 Rofshirt (H.), Cholalsäure gegen Aetkali 856.  
 Rossi, vgl. Lieben.  
 Rossum (A. J. van), Cimex-Larven 859.  
 Rost (A.), Eiweißumsatz 849.  
 Roth (J.), Metamorphismus 1195.  
 Rother (P.), Naphtylaminderivate 717.  
 Rowney, vgl. King.  
 Rube, Granulit 1200.  
 Rudel, Färben von Papier mit Anilinfarben 1111.  
 Rudnew (W.), Dinitroaniline 708.  
 Rüdorff (Fr.), Gefrieren von Salzlösungen 32.  
 Rummier (O.), Kalkstein 1212.  
 Rump (Ch.), Kupfergehalt des Eisens 1002.  
 Rumpf (J.), Bergkrystall, Rauchtropfen 1138; Rutil 1141; Vivianit 1172; Leursenstein 1162.  
 Saame, vgl. Faust.  
 Sabanajew (A.), Antimonoxychlorür 826.  
 Sacc, Gerbsäure 630; trocknende Oele 1100.  
 Sachs, vgl. Pfeffer.  
 Sachsse (R.), Milchsuckeranilid 797.  
 Sadtler (S. P.), Iridiumäthylverbindungen 355.  
 Saigey, Wärmeleitung in geschichteten Flüssigkeiten 69.  
 Sajóhelyi (F.) und Ballo (M.), Erstarrung von Chloroform und von Jodäthyl 377.  
 Salet (G.), spectroscopische Untersuchungen 165.  
 Salkowski (H.), Amidoderivate durch Ammoniak 747.  
 Salkowsky, Harnanalyse 969.  
 Sandberger (F.), Weissnickelkies 1133; Lithionglimmer 1155; Eklogit 1202; Olivinfels 1203; Tachylit 1210.

- Sarnow (C.), Monochlorcrotonsäure 573.  
 Saytzeff (A.), Bildung von Butylglycol 417.  
 Schacht (C.), Bestimmung des Alkaloidgehalts der Chinarinden 961.  
 Schäffeler (S. P.), Fällung des Schwefelantimons 940.  
 Schäfer, Thiercellulose 789; Chondrigen 857.  
 Schäffer (L.), Bromal 513; Di- und Tribromessigsäure 550.  
 Schär (E.), Cyanin 755.  
 Schaffner (M.), Thalliumdarstellung 987.  
 Scharff (F.), Gyps 1180.  
 Scheerer (Th.), Trennung der Magnesia von den Alkalien 918; Zinnanalyse 937.  
 Scheermesser (Fr.), Absorption von Gasen durch Erdbestandtheile 1059.  
 Scheffer (E.), Pepsinpräparate 852.  
 Schering (E.), Schwefelcadmium 1026.  
 Schertel (A.), brüchiges Silber 335; vgl. Carstanjen.  
 Scheurer-Kestner (A.), Wasserglas aus Gaize 1017.  
 Scheurer-Kestner (A.) und Meunier (Ch.), Verbrennungswärme von Kohlen 1087.  
 Schiele (L.), Nitrosodiäthylin 695.  
 Schiele (S.), Sauerstoff aus Luft 1006.  
 Schiele, Benzoesäureäther gegen Natriumäthylat 601.  
 Schiff (H.), quantitative Spectralanalytische Methode 190; Salicylsäure gegen Phosphoroxychlorid 613; Gerbsäure 627; Coniinsynthese 771; Anilide von Kohlehydraten 798; Aesculin 801; Reaction auf freie Phenole in aromatischen stickstofffreien Verbindungen 951; volumetrische Bestimmung des typischen Wasserstoffs in Ammoniakbasen 956.  
 Schinz (C.), Roheisendarstellung 989; Verbrennungswärme von Kohlen 1088.  
 Schloer und Leroux, Eisenmennig 1026.  
 Schlösing (Th.), Trennung von Kali und Natron 916; Bodenuntersuchung 1061.  
 Schmid (E. E.), Desmin; Mesolith 1158; Whewellit 1186; Sandstein 1217; weißer Boden 1218.  
 Schmidt (C.), efsbare Erde 1074; Glimmer 1155; Dolomit 1215; Meer-, See- und Flußwasser 1222.  
 Schmidt, vgl. Keiser.  
 Schmulewitsch (G.), Einfluß der Wärme auf die Elasticität des Kautschuks 23.  
 Schneider (F. C.) und Köttendorfer (J.), Heilquellwasser 1230.  
 Schneider (O.), Entstehung des toten Meeres 1224.  
 Schneider (W.), Dinitrophenole 475.  
 Schönn (L.), Passivität 124; Cylinderlinsen 149; Blattgrün und Blumenblau 177.  
 Schorlemmer (C.), normale Paraffine 366; vgl. Dale.  
 Schott (Fr.), Scott's Cement 1042; Portlandcement 1048.  
 Schott (O.), Zinktitrirung 931.  
 Schrauf (A.), Krystallographie 1128; Silberglanz 1136; Silberkies 1136; Rothkupfererz 1141; Apophyllit 1156; Sphen 1160; Axinit 1161; Wulfenit 1167; Eosit 1167; Descloizit, Vanadin, Dechenit 1168; Apatit 1170, 1171; Kupferlasur 1177; Schwerspath 1179; Gyps 1180; Caledonit und Linarit 1182; Pyrrhit 1189; Azorit 1189.  
 Schreder (J.), Trinitroresorcin 478.  
 Schreiner (Ph.), Melolonthin 858.  
 Schröder (Ad.), Acetaldehydammonium 506; Valeraldehyd 514.  
 Schrötter (A. R. v.), Verhalten des Diamants in der Hitze 256; Kohlen säurebestimmung im Leuchtgas 914; Manganlegierungen 1004.  
 Schroff (C. v.), wirksame Bestandtheile der Aconitarten 785.  
 Schürmann (E.), Ammoniakbestimmungen im Fluß- und Brunnenwasser 876.  
 Schultze (B.), Boracit 1178.  
 Schultze (W.), Bestimmung des spec. Gewichts von Kartoffeln 1075; secundäre Extractbildung in gährenden Maischen 1084.  
 Schultz-Sellack (C.), Wirkung des Lichts auf Silberhaloidsalze 181, 182; Färbung trüber Medien durch die sogenannte farbige Photographie 183; Farben- und Durchsichtigkeitsänderung des Jodsilbers 184; Anwendung von Eiweiß- und Tanninschichten in der Photographie 184; Salze der Doppel-

- schwefelsäure 217; Borsäure gegen Schwefelsäureanhydrid 256; schwefels. Antimonoxyd 328; schwefels. Wis-  
 muthoxyd 329; schwefels. Uranyl 332;  
 schwefels. Molybdän 333; Sensibili-  
 satoren 1124; unsichtbare Bilder 1124.  
 Schulze (Fr.), Benzol gegen Schwefel  
 445; Mellithsäure 649.  
 Schulze (L.), Stoffwechsel 849.  
 Schulze (P.), Einwirkung der schwef-  
 ligen Säure auf Zuckersäfte 1082.  
 Schunck (E.), Anthraflavinsäure 490.  
 Schuttleworth (E. B.), Darstellung  
 von Phosphorsäure 254.  
 Schwachhöfer (F.), Phosphorit 1171;  
 Thonschiefer 1197.  
 Schwan, doppelt-chromsaures Kali  
 gegen Licht 202.  
 Schwanert, vgl. Limpricht.  
 Schwarzer (A.), Titrierung des Eisen-  
 oxyds mittelst Jodkalium 923.  
 Schweitzer (P.), Einwirkung von  
 schwefliger Säure auf Metalle 214;  
 Sandstein 1216.  
 Seegen (J.), Stickstoffausscheidung 848;  
 Stoffumsatz beim Hungern 850; Harn-  
 prüfung auf Zucker 968.  
 Seely (C. A.), Farbe der Metalle 145;  
 Löslichkeit der Alkalimetalle in Am-  
 moniak 231.  
 Sellmeier (W.), anomale Dispersion  
 160.  
 Senft (F.), Einwirkung von Humus-  
 substanz 1193.  
 Senhofer, vgl. Barth.  
 Sennhofer, Sericit 1160.  
 Sertoli, schwefelhaltiger Körper des  
 Harns 853.  
 Sestini (F.), Absorptionsvermögen des  
 rothen Phosphors 201; Löslichkeit  
 des Schwefelkohlenstoffs in Wasser  
 262; Verhalten desselben gegen Kalk-  
 hydrat 262; propions. Ammoniak und  
 Propionsäureäthyläther 557; Propion-  
 amid und -anilid 730.  
 Seward (H.), Bleizuckerprüfung 952.  
 Sharples (S. P.), Flüssigkeiten für  
 neue Elemente 127; Knochen 1191;  
 Tiefseeschlamm 1222.  
 Shaw (J.), Diamantvorkommen 1129.  
 Shepard (C. W.), Meteoriten 1241.  
 Shermann (J. E.), Stahlbereitung 999.  
 Siegwart (E.), Glasätzung 1059.  
 Siemssen, vgl. Field.  
 Siewert, Quellwasser 1228.  
 Silliman (B.), Petroleumgas 1095.  
 Silliman (J. M.), Bessemerflamme 998.  
 Silliman (W.), Petroleum 1092.  
 Silva, vgl. Crafts; vgl. Friedel.  
 Silvestri (O.), vulkanische Efflores-  
 scenzen 1221.  
 Simon (Th.) und Wibel (F.), Fleisch-  
 milchsäure im Harn 853.  
 Simony (A.), Kieserit 1180; Steinsalz  
 1184.  
 Simpson (G. Wharton), Pyroxylin,  
 Xylonit 1029; Verstärkung von Kohle-  
 bildern 1126; Lichtempfindlichkeit  
 des Kautschuks 1126.  
 Sirks (J. L.), Brechung und Disper-  
 sion des Selens 151.  
 Skey (W.), Spannungsreihe von Schwe-  
 felmetallen 122, einiger Metalle in  
 Schwefelalkalien 123; Verhalten der  
 Schwefelmetalle als negative Pole  
 123; Amalgamation des Goldes 344;  
 Reduction des Goldes 344; Coprosma  
 grandifolia 825.  
 Smith (H. A.), Arsen in Pyriten 254;  
 Arsengehalt der Producte von Soda-  
 fabriken 1014.  
 Smith (J. D.) und Teschemacher,  
 Bestimmung des Schwefels in Pyriten  
 878.  
 Smith (J. Lawrence), Alkalibestim-  
 mung in Silicaten 914; fabrikmässige  
 Gewinnung einiger Metalloide 1010;  
 Schwefelsäurefabrikation 1010; Ka-  
 liumcarbonat aus Wollschweiss, Kry-  
 olithindustrie 1017; Stearinfabrikation  
 1073; Steinkohlengas 1096; Meteor-  
 iten 1242, 1244.  
 Smith (Watson), Isodinaphtyl 487.  
 Smith (W.), trockne Destillation von  
 Holz 1090.  
 Smyth (J.), Chlorkalkprüfung 888.  
 Snelus (G. J.), Gase beim Bessemer-  
 process 996.  
 Sonne, Umkehrung der Spectrallinien  
 174, (1).  
 Soret (J. L.), anomale Dispersion 159;  
 vergleichende Spectraluntersuchungen  
 172; Umkehrung der Natriumlinie  
 173.  
 Sorokin (W.), Chlorjodpropylen 405;  
 Jodallyl 408; jodwasserstoff. Allylen  
 409.  
 Souhay (Aug.), Kalkbestimmung  
 918.

- Spence (P.), Einwirkung der Kälte auf Eisen 1003.
- Spiller (J.), Gefäße für Silberlösungen 1122; Zerstörung von Photographieen 1123.
- Spirgatis (H.), Erdharz 810, 1188.
- Springmühl (F.), elektrische Regulatoren 972; Natrumszünder 1035; Jodgrün 1109; Färben von Papier u. s. w. mit Anilinfarben 1111.
- Squibb (E. R.), Natriumdicarbonat 275.
- Stache (G.), Eruptivgesteine 1207.
- Stadel (W.), Aethylchlorid gegen Chlor 383.
- Stamkart (F. J.), Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten 58.
- Stammer (C.), Kohlensäurebestimmung im Sationsgase der Zuckerfabriken 914; Zuckerbestimmung 965; Zuckergewinnung 1078; Entkalkung von Zuckersäften durch Knochenkohle 1081.
- Stark (J. F.), Pferdedarmsteine 860.
- Stas, Chlorsilber 339.
- Stefan (J.), Diffusion von Gasgemengen 51; Einfluß der Wärme auf die Lichtbrechung 149.
- Stein (W.), Theorie der Körperfarben 144; Schwefelbestimmung im Thon-erdeultramarin 884; Opiumprüfung 957; Erkennung von Farbstoffen 967; Constitution des Ultramarins 1020; Kobaltblau 1022.
- Steinbrück, Quellwasser 1228.
- Stelzner (A.), Quarz 1138; Magnet- eisen und Titaneisen 1142; Labrador 1152; Granulit 1200; Hypersthenfels 1202.
- Stenford (E. C. C.), Jodgewinnung 1009.
- Stenhouse (J.), Resorcin, Trinitro- resorcin 477; Chlororcin 480; Trini- troorcin 481;  $\beta$ -Pyroschleimsäure 594; Triamidoorcin und Amidodiimidoor- cin 716.
- Stiasny (A.), Verbrennung des Phos- phors neben doppelt-chromsaurem Kali 241; Alaun in Rhombendode- kaëdern 286; Anilin gegen Phosphor 704.
- Sticht (J. C.), Weinstein 573.
- Stillwell (C. M.), Orchideenäsche 812.
- Stillwell, fette Oele 1097.
- Stingl (J.), Weichmachen des Dampf- kesselspeisewassers 1007; Schlamm aus Opalgruben 1183; Quarzporphyr 1202; Quellenabsätze 1229.
- Stoddart (J. E.), Aufschließung des Chromeisensteins 920; Concentration der Schwefelsäure 1010.
- Stohmann, Eiweißumsatz 849.
- Stokvis (B. J.), Erstarrung von Aether und von Chloroform 377.
- Stolba (F.), Vernickeln von Metallen 1005.
- Stoney (G. J.) und Reynolds (J. E.), Schwingungszahlen der Spectrallinien 171.
- Strecker (A.), Constitution der Azo- und Diazoverbindungen 721, 723; vgl. Rosengarten.
- Streng (A.), Tridymit 1140; Feldspathe 1148; Orthoklas, Albit 1150.
- Strombeck (A. v.), Asphalt 1188.
- Strüver (J.), Magneteisen 1142; Apatit 1170; Schwerspath 1179; Eisenspath 1190; Paragenesis der Mineralien 1192.
- Stüber (O.), Tribrombenzol 447; Tri- bromanilin 708; vgl. Meyer (V.).
- Süssenguth, vgl. Jannasch.
- Svenssen (N.), Kupfersulfite 315; Doppelsulfite des Silbers 344.
- Talbutt (J. H.), Fällung und Bestim- mung von Zink und Mangan 928; Trennung des Zinnoxys von Wol- framesäure 938.
- Tamm (H.), Chromeisensteinanalyse 922; Zinkbestimmung 931; Kupfer- bestimmung 933; Antimonbestimmung 939.
- Tatlock (R. R.), Fehlerquellen bei der Maafsanalyse 868.
- Teclu N.), Oligoklas 1151.
- Tellier (Ch.), Reis zum Brodbacken 1076.
- Terry, vgl. Hübner.
- Teschemacher, vgl. Smith (J. D.).
- Tessié du Mothay (C. M.), Rösten schwefelhaltiger Erze 980; Reinigung von Schwarzkupfer 986.
- Thenard (P.), trocknende Oele 1100.
- Thomlinson (Ch.), Verhalten über- sättigter Lösungen an der Luft 36.
- Thomsen (J.), Avogadro'sches Ge- setz 47, 48; Verbindungswärme von Wasserstoff mit Chlor, mit Sauerstoff, mit Stickstoff 71; Zersetzungswärme



- des Chlorstickstoffs 72; Ungenauigkeit des Quecksilbercalorimeters 73; thermochemische Untersuchung der Neutralisation der Basen 99; Basicität der Schwefelwasserstoffsäure 209.
- Thomson (G.), Eisenmanganlegierungen 996.
- Thomson (J.), Sieden und Condensieren 39.
- Thomson (W.), Dampfgleichgewicht an Flüssigkeitsoberflächen 21; Daniell'sche Batterie 129.
- Thorey (E.), Thonerdesalze 285; Trennung des Chinins vom Chinidin 961.
- Thorpe (T. E.), Dampfdichtebestimmung 57; Phosphorsulfochlorid 253; vgl. Roscoe.
- Thorpe (T. E.) und Young (J.), Paraffin 426.
- Thorpel, vgl. Dalziel.
- Tichborne (Ch. R. C.), Dissociation gelöster Verbindungen 114.
- Tilden (W. A.), Natal-Aloë 811.
- Tissandier (G.), Analyse verschiedener Producte 870.
- Toczynski (F.), Beryllerde 287; Cyanverbindungen des Berylliums 359; Berylliumtartrate 578.
- Tollens (B.), Acrylsäure aus Allylalkohol 568; Bestimmung der Haloide 944; vgl. Rinne; vgl. Münder.
- Tothergill (M.), Digitalin 785.
- Tournaire, bituminöse Schiefer 1199.
- Towle, Metallüberzüge 1006.
- Trapp (J.), Arsenbestimmung 912.
- Trecul (A.), Fermente 830.
- Treutler (Cl.), Salze im Boden 1066.
- Tribe (A.), vgl. Gladstone.
- Troost (L.) und Hautefeuille (P.), Wärmeerscheinungen bei Einführung von Untersalpetersäure und von Salpetersäure in organische Verbindungen 81; vergleichende Spectraluntersuchungen 169; scheinbare Verflüchtigung des Siliciums 268; Siliciumchloride und -fluoride 270; Siliciumoxychloride 273; Oxychloride von Zirkon und Titan 293.
- Tschermak (G.), Isomorphie im triklinen Krystallsystem 2; Aufgaben der Mineralchemie 1128; Kupferkies 1137; Eisenglanz 1141; Augit, Hornblende 1144; Aspidolith 1156; Hydromagnesit 1178; Kieserit 1180; Kainit 1183; Bernstein 1187; Fumarolen 1220; Meteorit 1238; Meteoreisen 1243.
- Tuchschmid, Nitroproducte des Anthracens 488; Paraphenolsulfosäure 681; Bestimmung des Natriumhydrats neben Natriumcarbonat 917; Weinprüfung 967.
- Tuchschmidt (C.) und Follenius (O.), Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs in Alkohol 263; Alkoholometrie 947.
- Tüngel, vgl. Wibel.
- Tünner (P.), Entfernung des Phosphors aus dem Roheisen 990.
- Tyndall (J.), Staub und Rauch 176.
- Ulex, Schwefel im Leuchtgas 207.
- Uloth, Darstellung von Quecksilberchlorür 835; Nauheimer Quelle 1226.
- Ulrich (G. H. S.), Epidotfels 1202.
- Unger (B.), Äquivalentgewicht des Antimons, Crocus Antimonii, Schlippe'sches Salz 325; Antimonbestimmung 940.
- Urbain, vgl. Matthieu.
- Urech (F.), Diacetoncyanhydrin 530.
- Valson (C. A.), Contraction beim Lösen von Salzen 36; Dichtigkeit von Salzlösungen 58; vgl. Favre.
- Versmann (F.), Chloralhydratprüfung 948.
- Vierordt (K.), quantitative Bestimmung von Farbstoffen durch Lichtabsorption 189, 190.
- Villari (E.), Elasticität des Kautschuks 21; Wärmeentwicklung beim Ausziehen des Kautschuks 23.
- Vincent (C. W.), Oel für Firnisse 1099.
- Violette (H.), Salpeter und Natriumacetat 1028.
- Vital, Petroleum 1189.
- Vivenot (F. v.), Syenit 1200.
- Vivien (A.), Syrupanalyse 966; Knochenkohle in Zuckerfabriken 1082.
- Völcker, Drainwässer 1060.
- Vogel (A.), Reduction des Chlorsilbers durch Wasserstoff 200; Farbenveränderung des Jodsilbers 200; Einwirkung der Schwefelsäure auf Amylon 201; Schwefel im Leuchtgas 208; alkalische Reaction des Silberoxyds 338; Jodsilber 341; Ferridcyankalium 359; Hefenfett 836; Humus 1063.

- Vogel (H.), Blitzspectren 167; Nordlichtspectrum 169; Ferridcyankalium 358; unsichtbare Bilder 1125.
- Vogelsang (H.), Schwefelkrystallite 3; Krystallite 202; Emanationen 1220.
- Vogt, vgl. Girard.
- Vohl (H.), Verbindungen von Anilin mit Jodmetallen 705; Extrahiren thierischer Fette 1072; Werthbestimmung von Oelsamen 1097; arsenhaltiges Briefpapier 1112; Thon 1156; Rheinwasser 1223.
- Vohl (H.) und Eulenburg (H.), Tabak 821.
- Vollrath (A.), Senfölvorkommen 408.
- Volhard (J.), Cyan gegen alkoholische Salzsäure 358.
- Vrba (K.) und Zepharovich (V. v.), Augit 1145.
- Vrij (I. E. de), Oel der Gaultheria punctata und leucocarpa, Wintergrünöl 807; Bucheln 815; Chinarinden 826; Chinarindenprüfung 958.
- Waage (P.), Anwendung des Broms zur Analyse 867.
- Wadsworth (W.), Zucker aus Melonen 1077.
- Wagner (A.), Härtebestimmung des Wassers 875; Salpeterprüfung 894.
- Wagner (R.), Kupfergewinnung 987; vgl. Wolff.
- Waitz (E.), volumetrische Arsenbestimmung 913.
- Waldie (D.), O'Rileyit 1132.
- Walenn (W. H.), Verkupfern und Vermessung 815.
- Wallace, Knochenkohle in Zuckerfabriken 1078; Steinkohlengas 1096.
- Wallach (O.), Anilin gegen Chloral 704.
- Waltenhofen (A. v.), Thermosäule 180.
- Waltl, Anilin 702.
- Walz (F.), Explosion von Sauerstoff-Leuchtgas-Mischungen 196.
- Walz (J.), Einwirkung von Natrium- oder Zinkamalgam auf Schwefelsäure 215; Zinkamalgam 334.
- Wanklyn (J. A.), Constitution von Salzen 12; Bestimmung stickstoffhaltiger Substanzen im Wasser 877; Milchprüfung 971.
- Ward (J. S.), Opium 825.
- Warrington (R.), Löslichkeit der Knochenasche in kohlensäurehaltigem Wasser 277; Phosphorsäurebestimmung in Superphosphaten 903.
- Warren (Th. T. P. Bruce), Zinkbestimmung in Eisenlegierungen 932.
- Wartha (V.), reciproke Flammen 194; Verbrennung des Magnesiums in Kohlensäure 196; alternirende Reduction und Oxydation 197; starrer Schwefelkohlenstoff 261; Löslichkeit des Indigotins 757; Nachweis von Schwefel im Leuchtgas 884; Kalk für hydraulischen Mörtel 1041.
- Watta (W. M.), Kohlenstoffspectrum 167; Bessemerflamme 999.
- Weber (R.), Schwefelsäureanhydrid gegen conc. Salpetersäure 220.
- Webster (M.), Julianit 1137; Quarze 1138.
- Weddige (A.), Benzoylchlorid gegen Kaliumsulfhydrat 601.
- Weidel (H.), Carnin aus Fleischextract 945; Fleischextractbestandtheile 847.
- Weigelt, Mostprüfung auf Zucker 966.
- Weil (F.), volumetrische Bestimmung des Kupfers 934.
- Weinhold (A.), Umkehrung der Natriumlinie 173.
- Weiss (E.), Krystallite 3, 202.
- Weiss (S.), Glycogen im Thierkörper 844.
- Weiss : Stearinsäuregewinnung 1073.
- Weith (W.), Nichtexistenz des blaus. Strychnins 782.
- Weldon (W.), Chlorfabrikation 1009.
- Wenzell (W. T.), Ferridcyankalium 358.
- Wenzell, Nachweis von Strychnin 964.
- Wernicke (W.), Brechung und Dispersion in Jod-, Brom- und Chlorsilber 151.
- Weselsky (P.), Azoverbindungen des Resorcins 728.
- Westphal (S.), Schwarzfärben und Beschweren der Seide 1104.
- Wetherill (C. M.), Methyllummoniumamalgam 232.
- Weyde (van der), Petroleum 1093.
- Wharton (J.), Zinkindustrie 988.
- Wibel, vgl. Simon.
- Wibel (F.) und Tüngel (E.), künstliche Bildung von Azurit 815.



- Wiedemann (C.), Extraction des Goldes und Silbers aus geschwefelten und arsenschwefligen Blei- und Kupfererzen 979.
- Wieland (Th.), Brenzweinsulfosäure 657.
- Wieser (H.), Kieselzink 1156; Kieselit 1181; Plagioklas 1200; Mergel 1215; Efflorescenzen 1221.
- Wild (H.), Ausdehnung von Metallen 61; Barometer 972.
- Williams (C. P.), Löslichkeit von Calciumphosphat in kohlensäurehaltigem Wasser 277; Bleirauch 988.
- Williams (R.), Dibrombenzolsulfosäure 663; Dibromnitrobenzolsulfosäure 665.
- Williams (W. C.), Antimonoxychlorid 828; Antimonoxychloride 829.
- Williams (W. M.), Gase beim Bessemerproceß 997; verbranntes Eisen 1001.
- Willm, vgl. Wurtz.
- Wilson, elektrische Gesetze 126 (8).
- Wimmel (Th.), Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungstemperatur bei den Fetten 25.
- Wislicenus (J.), Werthigkeit und Atomgewicht des Silbers 337; Acetyljodid gegen Silber und Kupfer 547; synthetische Aethylenmilchsäure und Hydracrylsäure 563.
- Wittstein (G. C.), Structurformeln 11; Einfrieren von Salzlösungen 35; Verunreinigung von Jod durch Jodcyan 224; Trinkwasserprüfung 872.
- Wöhler (F.), Diffusionserscheinungen 198; Wasserbild. 196; Meteoreisen 1240.
- Wölz (A.), Isobrombenzolsulfosäure 662.
- Woldrich (J.), Graphit 1130.
- Wolf (H.), Graphit 1131; Schlamm aus Opalgruben 1188; Exhalationen 1221.
- Wolff (E.) und Wagner (R.), Kalkstein 1213.
- Wolff (F. A.), Wasserluftpumpe 972.
- Wolkow (Anna), Amide gegen  $\beta$ -Toluolsulfosäurechlorid 727; neue Amidsäuren 747.
- Wolters (W.), Aethylidenchlorid 892.
- Woodward (J. J.), Photographiren mikroskopischer Präparate 1126.
- Wreden (F.), Camphersäure und Verwandtes 689.
- Wright (C. R. A.), Werthigkeit der Elemente 10; spec. Gewicht wässriger Lösungen von Brom- und von Jodwasserstoff 223; Constitution des Picolins und analoger Verbindungen 755; Codein gegen Brom- und Jodwasserstoffsäure 777.
- Wright (C. R. A.) und Piesse (Ch. H.), Pomeranzenschalenöl 806.
- Wroblevsky (E.), Dibromtoluole, Bromderivate des Toluols 449; Bromkresol 480; Sulfosäuren des Orthobromtoluols 673; Ortho- und Metatoluidinderivate 713.
- Wüllner (A.), spezifische Wärme wässriger Lösungen 70; Elektricitätsentwicklung beim Lösen von Salzen 123; Gasspectren 162.
- Wunder (G.), aus Phosphorsalz und Borax krystallisirte Titan- und Zinnverbindungen 323.
- Wurtz (A.) und Willm (E.), Fette 1071.
- Wurtz (H.), Sandstein 1216.
- Young (C. A.), Spectrum der Sonnen-corona 168.
- Young (J. W.), alkalische Quelle 1232.
- Young (J.), vgl. Thorpe.
- Zängerle (M.), Atomgewichtsregelmäßigkeiten 9.
- Zeiller (R.), Topographie 1194.
- Zenger (K. W.), Tangentenwaage 973.
- Zepharovich (V. v.), Schilfglaser 1137, Weißbleiers 1174; Atacamit 1186; vgl. Vrba.
- Zerrenner (C.), Arsenkies 1135.
- Zettnow (E.), Chrom 300; Chromsäure 301; Chromoxychlorid 806; Verbindungen von essigs. Natron mit Wasser 548; Wasserluftpumpe 973; Collodiumpapier 1122.
- Zincke (Th.), neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe 485; Bromtoluole gegen Natrium 451; Stilben gegen Bromwasserstoff 460; Constitution der Benzoinreihe 519; Benzophenon 535; versuchte Darstellung des Dibenzoyls 600; Benzoylbenzoesäure 600; Benz-

- hydrolybenzoesäure 611; Benzylbenzoesäure 612; Benzilsäure 618; vgl. Franchimont.
- Zincken (C.), Blödit 1181.
- Zinin (N.), Chlor- und Bromverbindungen von Kohlenwasserstoffen gegen Zink 438; Benzyltetrachlorid gegen Zink 460; Lepidenderivate 461.
- Zinno (S.), Jodschwefelsäure 215.
- Zirkel (F.), Bytownit 1152; Schiefer 1196; Diabas 1204.
- Zöller (Ph.), Himalayathee 817.
- Zoeppritz (K.), Dichteänderung des Meerwassers um den Gefrierpunkt 60.
- Zorn (W.), Chinin und Cinchonin gegen Salzsäure 780.
- Zotta, vgl. Linnemann.
- Zwenger, vgl. Ernst.



## Sachregister.

---

| Aeq.            | bedeutet | Äquivalent.            | Prüf.     | bedeutet | Prüfung.              |
|-----------------|----------|------------------------|-----------|----------|-----------------------|
| Anal.           | "        | Analyse.               | Pseudom.  | "        | Pseudomorphose.       |
| Anw.            | "        | Anwendung.             | Scheid.   | "        | Scheidung             |
| Atomw.          | "        | Atomwärme.             | Schmelzp. | "        | Schmelzpunkt.         |
| Best.           | "        | Bestimmung.            | Siedep.   | "        | Siedepunkt.           |
| Bestandth.      | "        | Bestandtheil.          | Spannkr.  | "        | Spannkraft.           |
| Bild.           | "        | Bildung.               | sp. G.    | "        | specifisches Gewicht. |
| chem.           | "        | chemisch.              | sp. V.    | "        | specifisches Volum.   |
| Const.          | "        | Constitution.          | sp. W.    | "        | specifische Wärme.    |
| Dampfdr.        | "        | Dampfdrichte.          | therm.    | "        | thermisch.            |
| Darst.          | "        | Darstellung.           | Umwandl.  | "        | Umwandlung.           |
| Eig.            | "        | Eigenschaften.         | Untersch. | "        | Unterscheidung.       |
| Einw.           | "        | Einwirkung.            | Unters.   | "        | Untersuchung.         |
| Erk.            | "        | Erkennung.             | Verb.     | "        | Verbindung.           |
| Erstp.          | "        | Erstarrungspunkt.      | Verh.     | "        | Verhalten.            |
| Krystallf.      | "        | Krystallform.          | volumetr. | "        | volumetrisch.         |
| lat. Dampfsw.   | "        | latente Dampfswärme.   | Vork.     | "        | Vorkommen.            |
| lat. Schmelzsw. | "        | latente Schmelzswärme. | Zers.     | "        | Zersetzung.           |
| Lösl.           | "        | Löslichkeit.           | Zus.      | "        | Zusammensetzung.      |

Die einzeln aufgezählten Salze und zusammengesetzten Aether stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders.

---

Absorption : von Gasen durch Kohle 56; von Gasen durch Erdbestandtheile 1059; vgl. Wärme, Licht.  
 Acacia nilotica : Unters. der Samen 815.  
 Acetal : Bild. 505.  
 Acetaldehyd : vgl. Aldehyd.  
 Acetamid : Verh. 727.  
 Acetnaphtalid : Darst., Eig., Verh. 717.  
 Acetobromphenon : Bild., Eig., Verh. 534.  
 Acetochloral : Darst. 506.  
 Aceton : Bild. 399; Verh. gegen Chlor 529.  
 Acetone : Oxydation 524 bis 527; Verh. gegen Alkalidisulfite 527, gegen Quecksilberoxyd 527.

Acetonkohlen säureäther : Darst. 596.  
 Acetonsulfosäure : Darst., Eig., Salz, Verh. 658.  
 Acetophenon : Verh. gegen Brom 534.  
 Acetyläthylidibenzoïn : Bild., Eig. 521.  
 Acetylaldehyd : vgl. Aldehyd.  
 Acetylbenzolalkohol : Bild., Eig. 370; Acetat 371.  
 Acetylchloralalkoholat : Darst., Eig. 508.  
 Acetyldiazoresorcin 725.  
 Acetylen : Const. 394; Const. der Metallverb. 411.  
 Acetylenkupfer : Verh. gegen Äthyljodür 394.  
 Acetylen Silberchlorür : Const. 338.  
 Acetylentetrachlorid : Bild., Eig. 508.

- Acetylmilchsäureäther : Darst.-Versuch 563.  
 Aconitarten : wirksame Bestandtheile derselben 785.  
 Aconitin : Darst. 784; Zus., Eig., Verh., Erk. 785.  
 Aconitsäure : Bild. 597.  
 Aconitsäureäther : Darst., Eig. 597.  
 Acridin : 721.  
 Acrolein : Bild. 399.  
 Acroleinammoniak : trockene Destillation 701.  
 Acrylsäure : Bild. aus Allylkohol 568.  
 Acryls. Kalk : Doppelsalz mit Äthylenmilchs. Kalk 557.  
 Äpfelsäure : Vork. 813.  
 Aesculetin : Derivate 801; Const. 802.  
 Aesculin : Derivate 801; Const. 802.  
 Äther, Äthyläther : Brechungsvermögen 153; Erstarrung 377; Verh. 385; Chlorsubstitutionsproducte 385.  
 Ätherbernsteinsäurechlorid : Darst. 547.  
 Ätheroxalsäurechlorid : Darst., Eig., Dampf., Verh. 546.  
 Ätherschwefelsäure : Neutralisationswärme 106.  
 Äthoxythymochinon : Bild., Eig. 540.  
 Äthylalkohol : Brechungsvermögen 153; Bild. 791.  
 Äthylamin : Neutralisationswärme 102, 104; Bild. 695.  
 Äthylbasen : Trennung 695.  
 Äthylbenzol : Bild. 484.  
 Äthylbenzolalkohol : Darst., Eig. 462.  
 Äthylbenzylsäure : Bild. 521.  
 Äthylbrucinpentajodid : Eig. 769.  
 Äthylbrucintrijodid : Eig. 769.  
 Äthylchinintrijodid : Eig. 767.  
 Äthylchlorid : vgl. Chloräthyl.  
 Äthylcinchonintrijodid : Eig. 768.  
 Äthyldiacetsäure : Verh. 575; Darst. 596.  
 Äthyldiacetsäureamid : Bild. 729.  
 Äthyldibenzoïn : Darst., Eig., Verh. 520.  
 Äthyldinitroparaoxybenzoesäureäther : Verh. 748.  
 Äthyldinitrosalicylsäureäthyläther : Verhalten 748.  
 Äthyldinitrosalicylsäuremethylether : Verh. 748.  
 Äthylen, ölbildendes Gas : Reibungscoefficient 46; Spectrum 163, 164; Bild. 383, 419; Const. 391.  
 Äthylenbasen : Darst. 699.  
 Äthylenbromid : Verh. gegen Wasser 392.  
 Äthylencyanid : Bild. 553.  
 Äthylenjodpropionsäure : Verh. gegen Kalk 557.  
 Äthylenmilchs. Kalk : Doppelsalz mit acryls. Kalk 557; Reindarst. 559.  
 Äthylenmilchs. Zink : Bild., Verh. 559.  
 Äthylenprotocatechusäure : Darst. 624; Eig., Salze 625.  
 Äthylenschwefeläthyl : Darst., Eig. 394.  
 Äthylenschwefelamyl : Darst., Eig. 394.  
 Äthylenschwefelmethyl : Darst., Eig. 394.  
 Äthylenschwefelphenyl : Darst., Eig. 394.  
 Äthylensulfoglycoläther : Darst., Eig. 394.  
 Äthylidenbromid : Darst., Eig. 393.  
 Äthylidenchlorid : Darst., Eig., Verh. 392.  
 Äthylidenchlorpropionsäure : Verh. gegen Kalk 557.  
 Äthylidenmilchs. Kalk : Bild. 557.  
 Äthylmethylaceton : Bild., Eig., Verh. 533.  
 Äthyloxy-Oxalylchlorid : Darst., Eig., Dampf., Verh. 546.  
 Äthylphenylaceton : Darst., Eig., Oxidation 525.  
 Äthylphenylschwefeleessigsäure : Eig. 553.  
 Äthylpropylaceton : Darst., Eig., Oxidation 524.  
 Äthylstrychnintrijodid : Zus. 768.  
 Äthylsulfonsäure : Darst. 391.  
 Äthylverbindungen : Darst., Siedep., sp. G. 381.  
 Affinität : 12 bis 17; vgl. Verwandtschaft.  
 Agaricus oreades, Suppenpilz : Verh. 812.  
 Alaun : in Rhombendodekaëdern 286; Erk. im Mehl und Brod 919; vgl. schwefels. Thonerde-Kali.  
 Albit : Krystallf. 2; Vork. 1151; Krystallf. 1151.  
 Albumin, Eiweiß : Anw. 184; Einw. von Brom auf Hühnereiweiß 836, auf Pflanzeneiweiß 836; Eiweißkrystalle 839; Albuminabkömmlinge 840; Umwandl. in Fibrin 841, in Harnstoff 842; Vork. von Paralbumin 842; Ausscheidung des Stickstoffs der Albuminate im Thierkörper 848; Eiweißsumsalz im Thierkörper 849; Mangengehalt der Hühnereier 852; Darst. aus Fischeiern 1108.

- Albuminsulfonsäure** : Darst., Eig., Zus. 841.
- Aldehyd, Acetylaldehyd** : therm. Verh. gegen Basen 87; Bild. 504; Verh. gegen Aethylalcohol 505; Dampfd. des Aldehydammoniaks 506; Verh. gegen Chlor 506; Verb. mit Sulfaldehyd 506.
- Aldehydäthylechlorid** : Identität mit Monochloräther 886.
- Aldehydalkoholat** : Bild. Eig. 886.
- Aldehydin** : Identität mit Collidin 828.
- Alizapurin** : 1115.
- Alizarin** : anomale Dispersion 158; Const., Reindarst., Spectrum, Verh. 489; isomeres Alizarin 490; Bild. 684, 721; Darst. des reinen 1114; zur Geschichte des künstlichen 1115; Druckfarben mit künstl. 1115; Nebenproduct bei der Darst. des künstl. 1115; Verh. des künstl. 1116.
- Alizarins. Baryum** : Eig., Verh. 1116.
- Alkali** : reciproke Einw. der Ammoniak-salze und der Alkalisalze 95.
- Alkalien** : Elektrolyse der Oxyde und Sulfate 138; Best. in Silicaten 914; Trennung von Kali und Natron 916; Trennung von Magnesia 918.
- Alkalimetalle** : Lösl. in Ammoniak 281.
- Alkalisilicate** : Verh. 276.
- Alkaloide** : Bild., Eig. und Verh. der Superjodide 767 bis 771; Vork. 819.
- Alkannawurzel** : anomale Dispersion 158.
- Alkohol, Aethyl-** : therm. Verh. gegen Basen 83; Fluorescenz 176; Einw. alkoholischer Salzsäure auf Cyan 358; Bild. des Salpetersäureäthers 875; Darst., Siedep., sp. G. 382; Darst. des absoluten Alkohols 383; Verh. gegen Salze 383, gegen Jod und Salpetersäure 384; Erk. 947; Alkoholometrie 947.
- Alkohole** : Wärmeerscheinungen bei der Verbindung mit Basen 82; aus salpetrigs. Aminbasen entstehende Alkohole 370; neue Klasse 370; Gährungsalkohole und Derivate 371; Oxydation tertiärer Alkohole 374.
- Alkohole, einatomige** : Bild. 791, 792.
- Allansäure** : Bild., Salze 744; Verh. und Const. 745.
- Allantoïn** : Bild. 743; Salze, Verh. 744; Darst. 745.
- Allantoïnsäure** : Bild., Zus. 746.
- Allantursäure** : Bild. 745.
- Allophan** : Zus. 1157.
- Allophansäureäthyläther** : Verh. 736.
- Allophansäureamyläther** : Bild., Eig. 736.
- Allyl** : Quecksilberverb. 407; Einw. von Bromwasserstoff auf das Bromür 407.
- Allyläthyläther** : Bild. 408.
- Allylalkohol** : sp. V. 61; Bild. 399; Oxydation 408; Umw. des Chlorärs in Dichlorhydrin 408.
- Allylbrucinpentajodid** : Zus., Eig. 769.
- Allylbrucintrijodid** : Eig. 769.
- Allylen** : Const. 394, 409; Const. der Metallverb. 411.
- Aluminit** : Vork., Eig. 1183.
- Aluminium** : Spectrum 174.
- Aluminiumchlorid** : vgl. Chloraluminium.
- Aluminiumoxyd** : Dissociation gelöster Verb. 114.
- Amalgam** : aus substituirten Ammonium-verb. 282.
- Amblystegit** : Const. 1145.
- Ameisensäure** : Neutralisationswärme 106; Elektrolyse 139; Synthesen durch nascirende Ameisensäure 356; Bild. 547.
- Ameisensäurebutyläther** : Darst., Siedep., sp. G., Eig. 873.
- Ameisens. Kupferoxyd** : Elektrolyse 139.
- Amide** : 726.
- Amidhaltige Körper** : Verh. gegen unterbromigs. Natron 726, 867.
- Amidobenzoësäure** : Bild., Verb. 632; Verh. 634, (4).
- Amidobenzolsulfosäure** : Bild., Eig. 661.
- Amidochlorphenol** : Bild., Eig. 470.
- Amidodiimidoorcin** : Bild., Salze, Eig., Verh. 716.
- Amidodiimidoresorcin** : Bild., salz. Salz, Eig. 478.
- Amidoessigsäurephenol** : Darst., Eig. 476.
- Amidomesitylensulfosäure** : Darst., Eig., Salze 678.
- $\beta$ -Amidonitrochlorphenol** : Bild., salz. und schwefels. Salz, Baryumsalz 470.
- Amidosäuren** : 747.
- Amidsäuren, neue** : 747.
- Amine** : 693.
- Amine, primäre und secundäre** : Verh. gegen Aldehyde 956.
- Ammoniak** : Gefrieren der Lösungen 30; Reibungscoëfficient 46; Absorption durch Kohle 56; Verdampfungswärme 67; thermochem. Unters. über die Ammoniaksalze 88; reciproke Einw. der Ammoniaksalze und der Alkali-

- salze 95; Neutralisationswärme 100, 101, 104; Apparat zur Condensation 200; Vork. und Umwandl. in der Luft 204; Lösl. der Alkalimetalle in Ammoniak 231; Best. in Flus- und Brunnenwässern 876; Best. 895.
- Ammoniak-Alaun : vgl. schwefels. Thonerde-Kali.
- Ammoniak-Eisenalaun : vgl. schwefels. Eisenoxyd-Ammoniak 114.
- Ampelopsis hederacea : Zus. der Blätter 816.
- Amyl : Isomere 418.
- Amylalkohol : Brechungsvermögen 153; Fluorescenz 176; Bild. des Salpetersäureäthers 875.
- Amylalkohol, activer : Darst. 582, 584; Eig. 583, 584; Verh. 585, (1).
- Amylalkohol, inactiver : Darst., Eig. 582; Bild. 585, (1).
- Amylalkohol, secundärer : Darst., Eig. 419.
- Amylalkohole : Trennung der beiden Amylalkohole 582.
- Amylalkohol-Wasser-Gemenge : Destillation 39.
- Amylbrucinhexajodid : Eig. 769.
- Amylbrucintrijodid : Eig. 769.
- Amylen : Verh. gegen Königswasserdämpfe 357; Erstarrungsversuch 877; Darst. und Eig. eines neuen 420.
- Amylendinitrin : Bild. 420.
- Amylstrychninpentajodid : Eig. 768.
- Amylstrychnintrijodid : Zus. 768.
- Amylurethan : Bild. 737.
- Analyse : Anw. von Brom 866, von unterbromigs. Natron 867; Fehlerquellen bei der Maassanalyse 868; Gasanalyse bei pflanzenphysiologischen Unters. 869; Best. gasförmiger Explosionsproducte 869; chromometrische Wasseranalyse 870; Transpirationsanalyse 870; Mineralwasseranal. 871; Best. der Halöide 944; Stickstoffbest. mit Natronkalk 944; Harnanalyse 969; Verbrennungsofen für organ. Analyse 974.
- Andalusit : Zus., Vork. 1147.
- Andesin : Vork. 1149, 1207; Zus. 1150.
- Andesit : Vork. 1207.
- Andrewsit : Vork., Eig., Zus. 1174.
- Anhydride : Verh. gegen Phosphorchlorür 247.
- Anhydrit : Bild., Krystallf. 1179; Pseudom. 1190.
- Anilin : Bild. 448; Eig. desselben und seiner Derivate 702; Verh. gegen Chlor-schwefel 703, gegen Phosphor, gegen Chloral 704; Verb. mit Jodzink, mit Jodcadmium, mit Jodquecksilber 705; dimethylirtes 706.
- Anilinblau : anomale Dispersion 156.
- Anilinfarben : Geschichte 1108; Anilin schwarzdarst. 1110; Färben von Papier u. s. w. mit Anilinfarben 1111; Abziehen von Anilinfarben von Geweben 1112; Werthbest. der Anilinfarben 1112.
- Anilingrün : anomale Dispersion 156, 159.
- Anilin, schwefels. : Verh. gegen Salpetersäure 898.
- Anilinviolet : anomale Dispersion 156, 159.
- Anisol : Verh. gegen Benzylchlorid und Zink 468.
- Anorthit : Krystallf. 2.
- Anthracen : opt. Verh. 487; Derivate 487; Nitroproducte 488; Bild. 492; Const. 755; Darst. 1118.
- Anthracenfarben : künstl. Alizarin 1113.
- Anthrachinon : opt. Verh. 487; Bild. 488, 490; Verh. gegen Phosphorsuperchlorid 543, gegen Salpeterschwefelsäure 544; Stickstoffverb. 719.
- Anthrachinondisulfosäure : Darst. 683; Eig., Salze, Verh. 684; Bild. 685.
- Anthrachinonmonosulfosäure : Darst., Eig., Salze 684; Verh. 684.
- Anthrachinonsulfosäure : Verh. 1115.
- Anthraflavinsäure : Zus., Darst. 490, 492; Eig., Verh., Salze 491; Spectrum 492.
- Anthranilsäure : Verh. 606, 607.
- Antimon : Spectrum 170, 174; Aequivalentgewicht 325; Best. 939; Scheid. 940; Fällung als Schwefelantimon 940.
- Antimonchlorür : Darst. 326; Einw. des Wassers 326, 327.
- Antimonglanz : Stellung in der Volta'schen Spannungsreihe 122; Vork., Krystallf., Zus. 1135.
- Antimonigsäureanhydrid : Verh. gegen Phosphorchlorür 248.
- Antimonoxychloride : Darst., Zus., Eig. 829.
- Antimonoxychlorür : Eig., Darst. 827.
- Antimonsäureanhydrid : Verh. gegen Phosphorchlorür 249.
- Antimonsäurehydrate : Bild., Zus. 828.
- Apatit : Lösl. in kohlensäurehaltigem Wasser 277; Vork., Krystallf. 1171; Vork. als Versteinerungsmittel 1191; Vork. 1203.
- Aphthalos : Vork., Eig. 1221.

- Apomorphin** : Bild. 775.  
**Apophyllit** : Krystallf. 1156.  
**Apparate** : Polarisationsapparat 4; Stan-  
 roskop, Axenwinkelapparat, Goniome-  
 ter 5; Dampfdichtebestimmungsappa-  
 rat 57; Beaumé's Hydrometer 60;  
 Thermoregulator 65; Ungenauigkeit  
 des Quecksilbercalorimeters 73; Pla-  
 tinalcalorimeter 82; Cylinderlinsen 149;  
 Reflector am Spectralapparat 150;  
 Aräometer 197; Anw. des Vorlesungs-  
 endiometers 198; Apparate für elek-  
 trochem. Versuche, zur Reduction von  
 Kohlensäure, zur Verbrennung von  
 Graphit, von Eisen, von Phosphor, zur  
 Anal. von Stickstoffmonoxyd und -di-  
 oxyd 199; Apparat zur Condensation  
 von Ammoniak 200; Thonfilter 865;  
 Laboratoriumseinrichtungen 971; Gas-  
 absorptions- und Gaswaschapparat,  
 Gasregulator 972; Control-Metallther-  
 mometer, elektrische Regulatoren für  
 Temperatur und Druck 972; Baro-  
 meter, Manometer 972; Wasserluft-  
 pumpe 972; Filtrirapparat 973; Vor-  
 richtung zur Destillation 973; Tan-  
 gentenwage 973; Apparat zur Messung  
 der Gasdichte 973; Verbrennungsöfen  
 974; Glover's Thurm 1011; Kalk-  
 ofen 1018; Diffusionsapparat zur Rü-  
 bensaftgewinnung 1078; Deckapparat  
 für Zuckerbrode 1082; Apparat zum  
 Erhitzen des Weins 1085; Ofen zum  
 Verbrennen von Kohlenstaub 1089;  
 Apparat zur Best. der Entzündbarkeit  
 von Petroleum 1093; Chromometer  
 zur Erk. der Farbe von Flüssigkeiten  
 1094; Apparat zur Darst. von Gas  
 aus Theer 1096; Oleometer 1098;  
 Apparat zum Extrahiren von Fetten  
 mit Canadol 1099; Colorimeter 1107.  
**Arachinsäure** : Bild. 808.  
**Aragonit** : Krystallf., Vork. 1175.  
**Argemoneöl** : Zus., Verh. 807.  
**Arsen** : Spectrum 170; in Pyriten 254;  
 Sulfide 254; Best. 910; Arsengehalt  
 der zur Schwefelsäurefabrikation be-  
 nutzten Kiese in den Producten der  
 Sodafabrikation 1014.  
**Arseneisen** : Vork., Zus. 1133; Vork.  
 1142.  
**Arsenige Säure** : Best. 913.  
**Arsenigs. Thonerde** : Darst., Eig. 285.  
**Arsenikkies**, Mißpickel : Stellung in  
 der Volta'schen Spannungsreihe 122.  
**Arsen kies** : Verwachsung mit Bleiglanz  
 1135.  
**Arsensäure** : Umwandl. in Arsenchlorür  
 256; Untersch. von phosphora. und  
 arsena. Ammoniak - Magnesia 910;  
 Best. 913.  
**Arsensulfide** : 254.  
**Asbolan** : Zus. 1145.  
**Asche** : Einäschern 863.  
**Asparagin** : Bild. 737; Synthese 738.  
**Asparaginsäure** : Bild., Eig., Salze 739;  
 Bild. 838.  
**Asparaginsäureanhydride**, condensirte :  
 Bild., Zus., Verh. 738.  
**Asphalt** : Fluorescenz der Lösungen  
 177; Vork., Bild. 1188.  
**Aspidolith** : Vork. 1156.  
**Atacamit** : Krystallf., Zus., Eig., Vork.  
 1186.  
**Atmosphäre** : vgl. Luft.  
**Atomgewichte** : 6, 11.  
**Atomtheorie** : 11.  
**Atropa Belladonna** : Alkaloidgehalt 819.  
**Atropinpentajodid** : Darst., Eig. 770.  
**Atropintriiodid** : Darst., Eig. 770.  
**Augit** : Eig. 1145; Krystallf., Zus. 1146.  
**Aurin** : Formel 439; Reindarst., Eig.,  
 Zus., Bild., Vork. 1119.  
**Ausdehnung** : von Gasen 55, von Flüs-  
 sigkeiten 60, von festen Körpern 61.  
**Auswaschen** : gallertiger Niederschläge  
 866.  
**Avogadro'sches Gesetz** : 47 bis 50.  
**Axenwinkelapparat** : 5.  
**Axinit** : Krystallf., Vork. 1161.  
**Azobenzol** : Bild. 448.  
**Azorit** : Krystallf., Eig. 1189.  
**Azosulfosäuren** : Bild. 232; Darst. 233.  
**Azoverbindungen** : Const. 721.  
**Azoxulmoxin** : Bild., Zus., Eig. 740;  
 Const. 741.  
**Azoxyanthracen** : Bild., Eig., Verh. 489.  
**Azulminsäure** : Bild., 739; Verh. 740;  
 Const. 741.  
**Azurit** : künstl. Bild. 315.  
**Babingtonit** : Vork., Eig., Zus. 1154.  
**Bakterien** : Vork., Bild., Umwandl., Eig.  
 830, 831.  
**Baldriansäure** : Vork. 803.  
**Baryt** : Neutralisationswärme 101, 104,  
 105; Darst. 1017; Barytglas 1063;  
 Anw. 1083.  
**Baryum** : Vork. 1129.

- Basalt** : Vork., Zus. 1208; Kohle im Contact mit Basalt 1209.
- Basen** : Wärmeerscheinungen bei der Verb. mit Alkoholen 83, mit Phenol 84, mit Pikrinsäure 86, mit Aldehyd, mit Salicylsäure, mit Milchsäure 87, mit Weinsäure 88; Wärmeentwicklungen bei der reciproken Einw. der Basen auf die Salze 89; Neutralisationswärmen 90, 99; Superjodide der synthetisch gebildeten 770.
- Baumwolle** : Beizen für Anilinfarben 1104.
- Bauxit** : Zus. 1144.
- Benzaldehyd** : Einw. von Natriumamalgam 517.
- Benzamid** : Verh. 605, 727; Verh. gegen Salpetrigsäureäther 747; Darst., Eig. 753.
- Benzhydrylbenzoëssäure** : Bild., Eig. 611; Salze, Verh. 612.
- Benzil** : Verh. 519; Const. 520.
- Benzilsäure** : Bild. 520, 521; Eig., Const. 613.
- Benzoëssäure** : Verh. gegen Königswasserdämpfe 357; Derivate 601 bis 608.
- Benzoëssäureäthyläther** : Darst., Eig., sp. G. 382; Verh. gegen Natriumäthylat 601.
- Benzoëssäurealdehyd** : Bild. 204.
- Benzoës. Propylen, zweifach-** : Bild., Eig. 397.
- Benzoïn** : Verh. 519, 520; Const. 520; Derivate 520.
- Benzoïnreihe** : Const. 519.
- Benzol** : Erstarrungsversuch 377; Const. 430; Const. von Derivaten 430; Reinigung 444; Verh. 445, 711.
- Benzoldisulfosäure** : Verh. 667.
- Benzolhexachlorid** : Darst., Eig. 445 Verh. 446.
- Benzolsulfosäure** : Kaliumsalz, Chlorid, Amid, Anilid 662.
- Benzonitril** : Verh. 605; Darst., Eig. 605, (2).
- Benzophenon** : Bild., Eig., Verh. 535.
- Benzoschwefelsäure** : Identität mit Schwefelbenzoëssäure 686.
- Benzoylbenzoëssäure** : Darst. 609; Eig. 610; Salze, Verh. 611.
- Benzoylchlorid** : Verh. gegen Kaliumsulfhydrat 601.
- Benzoylparanaphtalinsulfoamid** : Darst., Eig. 747.
- Benzoylparanitrotoluolsulfoamid** : Darst., Eig. 747.
- Benzyl, carbamins.** : Bild. 732.
- Benzylalkohol** : Bild. 204; Verh. gegen Chloreyan 462.
- Benzylbenzoëssäure** : Bild., Eig., Verh. 612; Salze 613.
- Benzylbenzol** : Darst., Eig., Verh. 436.
- Benzylchlorid** : Bild. 462.
- Benzyltetrachlorid** : Verh. gegen Zink 460.
- Benzyltoluol** : Darst., Eig., Verh. 438.
- Benzylurethan** : Bild. 462.
- Berberintrijodid** : Bild., Eig. 770.
- Bergkrystall** : Krystallf. 1138.
- Bernstein** : Vork. 1187; sogenannter unreifer : vgl. Erdharz.
- Bernsteinsäure** : Neutralisationswärme 106.
- Beryll** : Krystallf., Zus. 1155.
- Beryllerde** : Neutralisationswärme 102, 104; Verh. 286, 287; Trennung von Thonerde und Eisenoxyd 286, von Magnesia 287.
- Beryllium** : Cyanverb. 359.
- Berylliumbaryumplatincyanür** : 360.
- Berylliummagnesiumplatincyanür** : Zus., Bild., Eig. 360.
- Berylliumplatincyanür** : Darst., Zus., Eig. 360.
- Bessemerflamme** : Unters. 998.
- Bessemerproceß** : 996.
- Betaïn, der Phosphorreihe** : Darst., Verb., Eig. 766.
- Beyrichit** : Vork., Eig., Zus. 1135.
- Bienenwachs** : Schmelzp. und Erstp. 26.
- Bier** : aräometr. Prüfung 967; Darst. von Malz 1084; secundäre Extractbildung 1084.
- Bismutit** : Vork., Eig. 1177.
- Bismutoferrit** : Vork., Zus. 1147.
- Bittermandelöl** : vgl. Benzaldehyd.
- Bittersalz** : Zus. 1181.
- Biuret** : Darst., Eig. 734, 735; Bild. und Eig. des  $\alpha$ -diphenylirten 735; Bild. 737.
- Blätter** : spectroscopische Unters. von grünen Blättern 178.
- Blattgrün** : vgl. Chlorophyll.
- Blauholz** : anomale Dispersion 158.
- Blauholzabsud** : Farbenwechsel 148.
- Blausäure** : vgl. Cyanwasserstoff.
- Blei** : Spectrum 174; Legirungen 316; Scheid. von Zink 932; Trennung von



- den Edelmetallen 979; Zus. des Bleirauchs 983; Zus. von Weichblei 984.  
 Bleiamalgam : Darst., Zus., Eig. 315.  
 Bleiarseniat : Zus. 1174.  
 Bleiglanz : Stellung in der Volta'schen Spannungsreihe 122; Verwachsung mit Arsenkies 1135; Vork. 1136.  
 Bleioxyd : Neutralisationswärme 102, 104; Verh. gegen Phosphorchlorür 249; Verh. gegen Kohlenoxyd 265.  
 Bleipalladium : Darst., Eig., Zus. 317.  
 Bleiplatin : Darst., Eig., Zus. 316.  
 Bleisuperoxyd : Verh. gegen Phosphorchlorür 249.  
 Bleiweiß : Anal. und Verfälschungen 870.  
 Bleizucker : Prüfung 952.  
 Blitz : Spectrum 167.  
 Blödit : Vork., Zus. 1181; Krystallf., Verh. 1182.  
 Blumenblau : spektroskopische Unters. 177.  
 Blut : anomale Dispersion 158; Const. 851; Mangangehalt 852; Blutgase 853; Nachweis 969.  
 Blutlaugensalz : Verh. gegen Jod 225.  
 Boden : Absorption von Gasen durch Bodenbestandtheile 1059; Verh. von Drainwässern gegen Nährstoffe des Bodens 1060; Zus., Verh. 1061; Verh. des Humus im Ackerboden 1062; Vork. von salpetriger Säure im Boden 1063; Einfluss des Mergels auf den Ackerboden 1065; Verh. der Salze im Boden 1066.  
 Bohnerz : Bild. 1220.  
 Bor : Spectrum 169.  
 Boracit : Krystallf., Eig. 1178.  
 Bornesit : Vork., Eig., Nitroverb., Verh. 800.  
 Borsäure : Verbindungswärme mit Basen 91; Neutralisationswärme 106; Verh. gegen Schwefelsäureanhydrid 256.  
 Borsäureanhydrid : Verh. gegen Phosphoroxychlorid 251.  
 Bors. Salze : thermochem. Verh. 91, 96, 98.  
 Bragit : Zus. 1164, 1165.  
 Brasileïn : Bild. 485.  
 Brasilin : Verh. 485.  
 Brauneisenstein : Zus. 1144.  
 Braunkohlen : Verbrennungswärme 1088.  
 Braunstein : Prüfung 929.  
 Brechung : vgl. Licht.  
 Brenzcatechin : Verh. 442; Bild. 476, 620.  
 Brenzweinsulfosäure : Bild., Salze, Eig. 657, 658.  
 Brod : Erk. von Alaun 919.  
 Brom : Einw. des Lichts 180; Erstp. 222; Verh. gegen Hitze 222; Sauerstoffverb. 225, 229; Werthigkeit 230; Anw. zur Analyse 866; Best. 944; Gewinnung 1009, 1010.  
 Bromacetophenon : Bild. 534; Eig., Verh. 535.  
 Bromacettoluid : Darst., Eig. 713.  
 Bromäthyl : Darst., Siedep., sp. G. 382.  
 Bromäthylen, Aethylenbromid : Verh. gegen Wasser 392.  
 Bromäthylenstrychnintriiodid : Eig. 768.  
 Bromäthyliden, Aethylidenbromid : Darst., Eig. 393.  
 Bromal : Darst., Eig., Verh. 513; Derivate 514.  
 Bromalkoholat : Eig. 514.  
 Bromalhydrat : Eig. 514.  
 Bromallyl : Einw. von Bromwasserstoff 407.  
 Bromanil : Bild. 837.  
 Brombenzoesäureäther : Darst., Eig. 752.  
 Brombenzoesäuremethylether : Bild., Eig. 607; Verh. 634, (4).  
 Brombenzolsulfosäure : Bild. 660.  
 Brombenzonitril : Darst. 752, 753; Eig. 753.  
 Brombutyl, Butylbromid : sp. V. und Ausdehnung 60; Darst., Eig., Siedep. 372, 413; sp. G. 372, 415.  
 Bromchroms. Kali : Darst., Eig. 306.  
 Bromcodid : Bild., Zus., Verb. 778.  
 Bromcyan : thermochem. Unters. 80.  
 Bromdiäthylin des Glycerins : Bild., Eig. 402.  
 Bromgoldcyankalium : Bild., Eig. 345.  
 Bromkalium : Gefrieren der Lösungen 30.  
 Bromkohlenstoff, vierfach- : Darst., Eig., Verh. 379 bis 380.  
 Bromkresol, Orthobrommetakresol : Bild., Eig., Kalisalz 480.  
 Bromkyanmethin : Bild., Eig. 697.  
 Brommalophtalsäure : Bild., Eig., Verh. 654.  
 Brommuconsäure : Bild., Eig. 597.  
 Bromnatrium : Gefrieren der Lösungen 30.  
 $\beta$ -Bromnitrobenzoesäure : Verh. 602.

Bromnitrobenzoesäuren : Bild. 605.  
Bromnitrobenzole : Verh. 481, 482.  
Bromoform : Bild. 838.  
Bromphosphor, Phosphorbromür : Verh. 246.  
Brompikrin : Verh. 378.  
Brompropyl : Darst., Siedep., sp. G., Eig. 372.  
Brompropylen, Propylenbromid : Bild., Eig. 397, 407.  
Bromsäure : Darst., Verh. 225.  
Bromsalicylsäure : Bild. 614.  
Bromsalylsäure : Nichtbild. 614.  
Bromschwefel : Verh. 1029.  
Bromsilber : Brechung und Dispersion 151; Scheid. von Chlor- und Jod-silber 890.  
Bromsilicium, Siliciumhexabromür,  $\text{Si}_2\text{Br}_6$  : Darst., Eig. 273.  
Bromsulfobenzoesäure : Darst., Eig., Salze 687.  
Bromtetracodein : Bild., bromwasserstoffs. Salz 778; Verh. 779.  
Brom- $\alpha$ -Thymolsulfosäure : Darst., Salze 679.  
Bromtolan : Darst., Verh. 459.  
Bromtoluidin : Bild., Eig., Salze 718.  
Bromtoluol : Trennung des krystallisirten vom flüssigen 672, (2).  
Bromtoluole : Verhalten gegen Natrium 451.  
 $\alpha$ -Bromtoluolsulfosäure : Darst., Eig., Amid, Natriumsalz 672.  
Bromwasserstoff : Elektrolyse 138, 140; Neutralisationswärme 106; sp. G. wässeriger Lösungen 223, 224.  
Bronze : Darst. und Verh. der Phosphorbronze 988.  
Brookit : Identität mit Hypersthen 1145.  
Brucin : Zus. des Kobaltocyanids 809.  
Brucin, schwefels. : Verhalten gegen Salpetersäure 894.  
Brucindijodid : Bild., Const. 769.  
Brucintrijodid : Eig. 768.  
Bryonicin, angebliches : Identität mit Nitronaphtalin 827.  
Bucheln : Zus. 815.  
Butan : Siedep. 869.  
Buttersäure : Bild. 547; Bild. der Gährungsbuttersäure 412; Buttersäure verschiedenen Ursprungs 569; Oxydationsproducte der normalen 569; Darst. und Oxydationsproducte der Isobuttersäure 569, 578; Eig. der

Normalbuttersäure und der Isobuttersäure und ihrer Salze 570; Reindarst. der Normalbuttersäure 571; Reindarst., Eig. und Salze der Gährungsbuttersäure 571; Zus. des Gährungsbutters. Calciums 572; Capronsäuregehalt der käuflichen 594.  
Buttersäureäthyläther : Darst., Eig., sp. Gew. 382.  
Buttersäureamyläther : Darst., Siedep., sp. G., Eig. 373.  
Buttersäurebutyläther : Bild., Siedep. 414; sp. G. 415.  
Buttersäurehexyläther : Vork. 420.  
Buttersäurepropyläther : Siedep. 374.  
Butters. Calcium : Destillation mit essig. Calcium 532.  
Butyl : Verb. 413.  
Butyläthyläther : Darst., Eig., Siedep. 413; sp. G. 415.  
Butylalkohol, normaler : Darst. 411; Siedep., Dampfd., Verh. 412.  
Butylalkohol-Wasser-Gemenge : Destillation 39.  
Butylamin, normales : Darst., Eig., Verh., Chloroplatinat 698.  
Butylbromid : vgl. Brombutyl.  
Butylglycol : Bild. 417.  
Butyraldehyd : Verh. 412.  
Butyron : Bild. 534.  
Buxin : Darst. 771.  
Bytownit : Const. 1152.  
  
Cadmium : Wärmeentwicklung bei der Oxydation 78; Spectrum 172, 174; Einw. von schwefliger Säure 214.  
Cadmiumoxyd : Wärmeinhalt des krystallisirten und des amorphen 75; Neutralisationswärme 101, 104, 105.  
Caffeidin : Verh. gegen Baryumhydrat 786.  
Caffein : Const. 727, 786.  
Calcium : Spectrum 150.  
Caledonit : Krystallf. 1182.  
Camphansäure : vgl. Oxycamphersäureanhydrid.  
Campher, salpeters. : Darst. 522; Eig., Verh. 523.  
Camphersäure : Darst., Verh. 639; Const. 640.  
Campholen : Formel 640.  
Camphoronsäure : Bild., Zus., Eig., Salze, Aether, Verh. 644 bis 649.  
Canadol : Anw. zum Extrahiren von Fetten 1099.

Capillarität : Theorie der Capillarscheinungen 17; Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander 18; Elektrocapillarwirkungen 141.

Caprinon : Bild., Eig., Verh. 534.

Caprinsäure : Darst., Eig. 599; Aether, Chlorid, Anhydrid 600; Vork. 808.

Capronsäure : Bild., Eig., Salze 367, 368; Bild. 547; Vork. 594; vermuthliche Bild. 837.

Capronsäure, aus Hexylalkohol des Heracleumöls : Darst., Eig., Aether, Salze 595.

Capronsäure, durch Gährung der Weizenkleie : Eig., Salze 596.

Capronsäurehexyläther : Bild., Eig. 421.

Caprylalkohol : Bild. des Salpetersäureäthers 375.

Caramel : Anilid 798.

Caranna 812.

Carbamins. Ammoniak : Dissociationsspannungen 115; Zeitdauer der Dissociation und Rückbild. 116.

Carbamins. Benzyl : Bild. 732.

Carbolsäure : vgl. Phenol.

Carbonein : Anhydrid des Carboneins des Naphtols 440; Carbonein des Resorcins 442.

Carbovaleraldin : Bild., Eig., Dampfd., Verh. 515.

Carboxamidobenzoësäureäthyläther : Darst. 751, 752; Eig. 751.

Carmin : anomale Dispersion 156.

Carnin : Darst., Zus., Eig. 845; Verb. 846; Umwandl. in Sarkin 846; Const. 847.

Carthamin : anomale Dispersion 156.

Casein : Einw. von Brom 836.

Cathartin : Vork. Zus. 820, 821.

Cathartinsäure : Vork. 820, 821.

Cellulose : Identität der Thiercellulose mit der Pflanzencellulose 789.

Cement : Kalk für hydraulischen Mörtel 1041; Scott's Cement 1042; Portlandcement 1048; Wesen der Hydraulicität von Mörteln 1050.

Cer : Atomgew., Formeln der Verb. 293; sp. W. 293.

Cerise : Zus. 1109.

Chabasit : Anal. 1159.

Chamillenöl, blaues : Verh., Zus. 808.

Chemosmose : 141.

Chinarinde : Prüfung 958.

Chinarinde, javanesische : Alkaloidgehalt 825; Prüfung 826.

Chinarinde, neues Alkaloid : Darst., Salze, Eig., Verh. 781.

Chinasäure : Vork. 807.

Chinidin : Eig. 958, 960; Scheid. vom Chinin 961.

Chinin : Fluorescenz 176; Verh. 780; Eig. 958, 960; Scheid. vom Chinidin 961.

Chinon : Const. 433.

Chinolin : Const. 755.

Chlor : Reibungscoefficient 45; Affinität zum Wasserstoff 71; Einw. des Lichts 180; Sauerstoffverb. 225, 229; Werthigkeit 230; Best. 944; Darst. 1009, 1010.

Chloracetone : 530.

Chloracetylbenzol : Darst., Verh., Eig. 370.

Chloräthyl, Aethylchlorid : Reibungscoefficient 46; Verdampfungswärme 67.

Chloräthyl : Darst., Siedep., sp. G. 382; Verh. gegen Chlor 383.

Chloräthylbenzol : Bild., Eig. 462.

Chloräthyliden, Aethylidenchlorid : Darst., Eig., Verh. 392.

Chloräthyloxyäthyliden, dreifach gechlortes : Darst., Eig. 513.

Chloral : Verh. gegen Essigsäureanhydrid, gegen Eisessig, gegen Trimethylamin 509; Verh. gegen Alkohole, gegen Amine 510; Verh. gegen Chlorbromphosphor 512.

Chloralacetamid : Eig. 510.

Chloralalkoholat : Verh. gegen Acetylchlorid 508; Schmelzp. 510; Verh. gegen Phosphorsuperchlorid 512 Const. 513.

Chloralamyalkoholat : Eig. 510.

Chloralbenzamid : Eig. 511.

Chloralcetylalkoholat : Eig. 510.

Chloraldehyd : Verh. gegen Ammoniak 507.

Chloraldehydalkoholat, vgl.  $\alpha$ -Oxychloräther.

Chloralharnstoff : Darst., Eig. 511.

Chloralhydrat : Const. 510, 513; Schmelzp. 510; Darst. und Prüf. 512; Prüf. 948.

Chloralmethyalkoholat : Eig. 510.

Chloralum : als Desinfectionsmittel 1063.

Chloraluminium : Darst. und Eig. des Hydrats 285.

Chloraluminium, Aluminiumchlorid,

- $\text{Al}_2\text{Cl}_6$**  : Dissociation von Lösungen 114.
- Chlorammonium** : Gefrieren der Lösungen 80; Bild. von durchsichtigen Würfeln 275.
- Chlorantimon, Antimonchlorür** : Darst. 326; Einw. des Wassers 326, 327.
- Chlorarsen, Arsenchlorür** : Bild. 255, 256.
- Chlorazotyl** : Einw. auf verschiedene Kohlenstoffverbindungen 357.
- Chlorbaryum** : Gefrieren der Lösungen 80, 84.
- Chlorbenzoyl** : Verh. 203; Verh. gegen Kaliumsulfhydrat 601.
- Chlorbor, Borchlorid** : Verh. gegen Phosphoroxychlorid 250, gegen Phosphorsäureanhydrid 251; Verh. gegen Schwefel 256.
- Chlorbromjodhydrin** : Bild., Eig. 402.
- Chlorbromkohlenstoffe,  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{Br}_2$**  : Darst., Eig. 259.
- Chlorbromnitrin** : Bild., Eig. 402.
- Chlorbutyl** : Darst. 372, 374, 413; Siedep., Eig. 372, 413; sp. G. 372, 415.
- Chlorcalcium** : Gefrieren der Lösungen 80.
- Chlorchromsäure** : Spectrum 171.
- Chlorchroms. Kali** : Verh. gegen Ammoniak 303.
- Chlorcyan, Cyanchlorid,  $\text{CyCl}$**  : thermochem. Unters. 79; Darst. 306.
- Chloreisen, Eisenchlorid,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$**  : Dissociation wässriger Lösungen 111, 114; Farbenwechsel 149.
- Chloressigäther** : Darst. 728, (2).
- Chloressigsäure** : vgl. Monochloressigsäure.
- Chlorgoldcyankalium** : Bild. 345.
- Chlorheptyl** : Eig. 369.
- Chloride** : Verh. gegen Schwefelsäureanhydrid 219; Verh. gegen Phosphorchlorür 247.
- Chlorilmenium** : Zus. 292.
- Chlorjodpropylen** : Verh., Const. 405.
- Chlorkalium** : Gefrieren der Lösungen 80; Bild. von durchsichtigen Würfeln 275; Darst. 1017.
- Chlorkalk** : Prüf. 886.
- Chlorkobalt** : Farbenwechsel 148.
- Chlorkobalt, Kobaltchlorür** : Gefrieren der Lösungen 84.
- Chlorkohlenstoff, anderthalbfach-,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$**  : Verdampfung und Wiederverdichtung 88; Dampfspannung 38.
- Chlorkohlenstoff, vierfach-** : Einw. von Schwefel 259.
- Chlorkohlenstoff, zweifach-** : Spectrum 169.
- Chlorkohlenstoffe** : Derivate 395.
- Chlorkupfer, Kupferchlorid** : Gefrieren der Lösungen 80; Farbenwechsel 148, 149.
- Chlorkyanmethin** : Bild., Eig., salzs. und schwefels. Salz, Chlorplatinat 696.
- Chlorlithium** : Spectrum 174.
- Chlormangan, Manganchlorür** : Gefrieren der Lösungen 80.
- Chlormethyl, Methylchlorid** : Reibungscoefficient 45.
- Chlormuconsäure** : Darst. 597.
- Chlornatrium** : Gefrieren der Lösungen 80; Spectrum 174; Vork. 1185, 1193.
- Chlornatriumhydrat** : Vork. 1185.
- Chlornickel** : Verh. gegen den galvanischen Strom 307; Darst. eines Doppelsalzes mit Chlorammonium 308.
- Chlornickelammonium** : Verh. gegen den galvanischen Strom 307, 308.
- Chlornickel, Nickelchlorür** : Gefrieren der Lösungen 34.
- Chlorniob** : Bild., Zus. 291.
- Chlornitrobenzol** : Bildungswärme 81; Verh. 431.
- Chlornitrobenzole** : Verh. 433.
- $\beta$ -Chlornitrophenol** : Bild., Eig., Salze 470.
- Chlornitroschwefels. Glycerin** : Bild., Eig. 402.
- Chloroform** : Erstarrung 377; Nitrierung 377.
- Chlorophyll** : anomale Dispersion 158; Fluoreszenzspectrum 175; Fluorescenz 177; spektroskopische Unters. 177, 178; Einw. des Lichts auf Lösungen 186; Absorptionsspectrum 188.
- Chlororcine** : Bild., Eig. 480.
- Chlorphosphor, Phosphorchlorür** : Zers. durch Wasser 245; Verh. 246; Einw. auf Chloride und Anhydride 247.
- Chlorpikrin** : Bild. 377.
- Chlorplatin, Platinechlorid** : Reduction 345; Verh. gegen schweflige Säure 347.
- Chlorplatin, Platinechlorür** : Verh. gegen schweflige Säure 348.
- Chlorplatinssäure** : Neutralisationswärme 106.

- Chlorplatinschweflige Säure : Salze 847.  
 Chlorpropyl : Darst., Siedep., sp. G., Eig. 372; Darst. 374.  
 Chlorpropyl, Propylchlorid : sp. V. und Ausdehnung 60.  
 Chlorpropylen, Propylenchlorid : Bild. 896.  
 Chlorquecksilber, Quecksilberchlorid,  $\text{HgCl}_2$  : Reduction zu Chlorür 335; Verh. gegen Eiweiß bei Gegenwart von Chlornatrium 335.  
 Chlorquecksilber, Quecksilberchlorür,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  : Bild. aus Chlorid 335.  
 Chlorsäure : Neutralisationswärme 106; Eig. 227; Hydrate 228.  
 Chlorsälylsäure : Bild. 433; Verh. 634, (4).  
 Chlorschwefel, zweifach- : Existenz 218.  
 Chlorsilber : Brechung und Dispersion 151; Reduction durch Wasserstoff 200; Const. 338; vier Modificationen 339; Verh. 340; Reduction 340; Scheid. von Brom- und Jodsilber 890.  
 Chlorsilicium, Siliciumchlorid,  $\text{SiCl}_4$  : Verh. 268; Einw. auf Silicium 270.  
 Chlorsilicium, Siliciumchlorür : Bild. 270; Eig., Verh. 271.  
 Chlorsilicium, Siliciumsesquichlorid,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  : Darst., Eig., Verh. 270, 272.  
 Chlornickstoff : Zersetzungswärme 72.  
 Chlorstrontium : Gefrieren der Lösungen 30, 34.  
 Chlortetracodein : Bild., Verh. 779.  
 Chlortolane : Darst., Eig., Verh. 458.  
 Chlorwasser : Prüf. 886.  
 Chlorwasserstoff, Salzsäure : Reibungscoefficient 45; Neutralisationswärme 100, 104, 106; Elektrolyse 138; sp. G. wässriger Lösungen 224; Einw. alkoholischer Salzsäure auf Cyan 358; Nachweis in Vergiftungsfällen 889.  
 Chlorwasserstoffs. Glycol : Verh. 392.  
 Chlorzinkammon : Bild., Zus. 312.  
 Chlorzinn, Zinnchlorid und Metazinnchlorid : Verh. 938.  
 Cholalsäure : Einw. von Phosphorchlorür 855; Einw. von Aetzkali 856.  
 Cholesterin : Einw. von Phosphorchlorür 856.  
 Chondrigen : Vork. 857.  
 Chrom : Darst. des krystallisirten 300; Best. in Erzen 920, 921.  
 Chromacichlorid : Verh. gegen Phosphorchlorür 248.  
 Chromalaun : in Rhombendodekaedern 286; vgl. schwefels. Chromoxyd-Kali.  
 Chromate : vgl. die chroma. Salze.  
 Chromeisen : Zus. 1143.  
 Chromeisenstein : Aufschliessung 920; Anal. 922.  
 Chromometrie : Anw. des Wolkenlichts bei der chromometrischen Wasseranalyse 870.  
 Chromoxychlorid : Darst. 306.  
 Chromoxyd : Neutralisationswärme 102, 104; Bildungswärme 110; Dissociation gelöster Verb. 114; Verh. gegen Kohlenoxyd 265.  
 Chromsäure : Neutralisationswärme 106; Elektrolyse 138; Farbenwechsel 148; Darst. 301; Eig. 302; sp. G. der Lösungen 302.  
 Chroms. Ammoniak, saures- : Farbenwechsel 148.  
 Chroms. Baryt : Farbenwechsel 147.  
 Chroms. Bleioxyd, basisch- : Farbenwechsel 147.  
 Chroms. Bleioxyd, einfach- : Farbenwechsel 147, 148.  
 Chroms. Chromoxychlorid : Darst., Identität 306.  
 Chroms. Kali, doppelt- : Farbenwechsel 148; optische Eig. 176; Wirkung des Lichts 202; Verh. gegen Phosphorchlorür 248, gegen Salpetersäure 303.  
 Chroms. Kali, neutrales : Gefrieren der Lösungen 30, 35; Farbenwechsel 148.  
 Chrysansäure : Bild. 614, 748.  
 Chrysoberyll : Krystallf. 1143.  
 Chrysophanin : Vork., Darst., Eig. 821.  
 Chrysophansäure : Vork. 820, 821.  
 Cimex-Larven : Zus. der Flüssigkeit 859.  
 Cimicifuga racemosa : Zus. 811.  
 Cinchonidin : Eig. 958.  
 Cinchonin : Verh. 780; Eig. 958.  
 Cinchonintrijodid : Eig. 768.  
 Citraconsäure : Verh. gegen Untersalpetersäure 594; Verh. 658.  
 Citramalsäure : Const. 593.  
 Citronenöl : Brechungsvermögen 153.  
 Citronensäure : Neutralisationswärme 106; Verh. gegen Bromwasserst. 597, gegen Jodwasserstoff 598; Vork. 813; Prüf. auf Weinsäure 953; Bes. 954.  
 Citronens. Thonerde : Darst., Eig. 286.  
 Cochenille : Const. des Farbstoffs 1120.

- Codamin** : Darst. 772.  
**Codein** : Verh. gegen Schwefelsäure 777; Verh. gegen Brom- und Jodwasserstoffsäure 777.  
**Cörulein** : Bild., Eig., Verh. 444.  
**Cöruleolactin** : Zus. 1178.  
**Collidin** : Vork. 822; Identität mit Aldehydin 828; Bild. 828.  
**Collodium** : Beleuchtungsfähigkeit 175; Fluorescenz 176; Darst. von Collodiumpapier 1128.  
**Colloidsubstanzen** : neue Gruppe 527.  
**Columbit** : Zus. 1168.  
**Comptonit** : Vork. 1157.  
**Coniin** : Synthese 771.  
**Coprosma grandifolia** : Abwesenheit von Alkaloiden in der Rinde 825.  
**Corallin** : anomale Dispersion 158.  
**Corallin, gelbes** : vgl. Aurin.  
**Cordierit** : Zus. 1188.  
**Coridin** : Vork. 822.  
**Crocus Antimonii** : Zus. 325.  
**Crotonsäure, feste** : vgl. Tetracrylsäure.  
**Cumidin** : dimethylirtes 707.  
**Cumidinsäure** : Bild., Eig., Salze 638.  
**Curarin** : Nachweis 961; Reactionen 963.  
**Curcuma** : Fluorescenz der Tinctur 177.  
**Cyan** : Reibungscoefficient 46; Absorption durch Kohle 56; thermochem. Unters. von Cyanverbindungen 76; Spectrum 163, 165; Lösungsfähigkeit des flüssigen 357; Verh. gegen alkoholische Salzsäure 858; Cyanverb. des Berylliums 359.  
**Cyanacetone** : 530.  
**Cyanammónium** : thermochem. Unters. 78.  
**Cyanate** : vgl. die cyans. Salze.  
**Cyanberyllium** : Bild., Verh. 359.  
**Cyanbutyl** : Darst., Siedep. 414; sp. G. 415.  
**Cyanessigsäure** : Elektrolyse 552.  
**Cyangoldkalium** : Verh. 345.  
**Cyanide** : thermochem. Verh. 97.  
**Cyanin** : anomale Dispersion 156; Verh. 755.  
**Cyankalium** : thermochem. Unters. 78.  
**Cyannickelkalium** : Verh. gegen den galvan. Strom 307.  
**Cyanoform** : Verb. mit Jodquecksilber, Darst. 876.  
**Cyanplatinkalium** : Additionsproducte 846.  
**Cyanquecksilber** : thermochem. Unters. 78.  
**Cyansäure** : Const. 360.  
**Cyans. Kali** : thermochem. Unters. 79; Einw. auf essigs. Kobaltoxydul 311; Einw. von Natriumamalgam auf eine Lösung 360; isomeres Kaliumcyanat 361.  
**Cyanwasserstoff, Blausäure** : thermochem. Unters. 77; Neutralisationswärme 106; Erk. 945.  
**Cymidin** : dimethylirtes 707.  
**Dämpfe** : Verdampfung und Wiederverdichtung fester Körper 38; Dampfspannung des Wassers 41; Spannkraft gesättigter Dämpfe 41; sp. V. gesättigter Dämpfe 42; Dampfdichtebestimmung 56.  
**Dambonit** : Nitroverb. 800.  
**Dambose** : Bild., Eig. 800; Nitroverb. 801.  
**Darmsteine, von Pferden** : Zus. 860.  
**Datura Stramonium** : Alkaloidgehalt 819.  
**Dechenit** : Vork., Eig. 1168.  
**Dehydrodiazoresorcin, salzs.** : Bild., Eig., Verh. 724.  
**Dekatylwasserstoff** : Bild., Eig. 429.  
**Delphinfleischflüssigkeit** : Zus. 844.  
**Deoxycodoin** : Bild., Verb., Verh. 778.  
**Deoxymorphin** : Bild., Eig. 779.  
**Descloizit** : Vork., Eig. 1168.  
**Desinfection** : Chloralum als Desinfectionsmittel 1068.  
**Desmin** : Zus. 1158.  
**Desoxybenzoïn** : Const. 520.  
**Destillation** : einander nicht lösender Flüssigkeiten 39; fractionirte 40.  
**Deuteropin** : Darst., Zus. 778.  
**Dextrin** : Verh. gegen Jod und Gerbsäure 789.  
**Diabantachronnyn** : Formel 1160.  
**Diabas** : Zus. 1203.  
**Diacetoncyanhydrin** : Bild., Const., Eig., Verh. 530; Const. 532.  
**Diacetylchloralhydrat** : Bild., Eig. 509.  
**Diacetyltrichloräthylidenglycol** : Bild., Eig. 509.  
**Diäthyl** : Bild. 419.  
**Diäthylaceton** : Darst., Eig., Oxydation 524.  
**Diäthylamin** : Bild. 695.  
**Diäthylbrenzcatechin** : Bild. 622.

- Diäthylidiacetsäureäther : Bild. 730.  
 Diäthylidiacetsäureamid : Bild., Verh., Const. 729.  
 Diäthylidenlactamsäure : Bild., Darst. Kupfersalz 750; Eig. 751.  
 Diäthylphosphin : Bild. 760; Eig. 761; Salze 762.  
 Diäthylprotocatechusäure : Darst. 621; Eig., Salze, Verh. 622.  
 Diallag : Zus. 1145.  
 Diallyl : Bild. 407.  
 Diamant : Verh. in der Hitze 256; Vork., Bild. 1129; Krystallf. 1130.  
 Diamidoanthrachinon : Bild., Eig., Verh. 720, 721.  
 Dianilidothymochinon : Bild., Eig. 539.  
 Diaphorit : Krystallf. 1137.  
 Diazobenzol : Const. und Verh. 722.  
 Diazobenzolsulfonsäure : Verh. 722; Const. 723.  
 Diazoescorcin : Bild., Eig., Verh. 723.  
 Diazoescorufin : Bild., Eig., Verh. 724.  
 Diazotoluolsulfosäure : Darst. 619; Eig., Verh. 619, (1).  
 Diazoverbindungen : Const. 721; Verh. gegen schweflige Alkalien 722.  
 Dibenzoyl : versuchte Darst. 600.  
 Dibenzyl : Verh. 601.  
 Dibenzylharnstoff : Bild. 732.  
 Dibromacetamid : Bild. 551.  
 Dibromacetoorthotoluidin : Bild., Eig., Verh. 714.  
 Dibromamidobenzoësäure : Darst., Eig. 604.  
 Dibromanilin : Verh., Const. 708.  
 Dibromanthracen : Verh. 488.  
 Dibromanthracendisulfosäure : Salze, Verh. 681.  
 Dibrombenzoësäure : Darst., Eig., Salze, Verh. 602.  
 Dibrombenzol : Bild., Verh., Const. 430, 431.  
 Dibrombenzol, flüssiges : Darst., Eig., Verh. 446.  
 Dibrombenzolsulfosäure : Darst., Eig., Salze 663; Verh. 665.  
 Dibromdiäthylprotocatechusäure : Bild. 622.  
 Dibromessigsäure : Bild. 514, 538; Darst., Eig. 550; Salze, Aether 551.  
 Dibrommetatoluidin : Bild., Eig. 714.  
 Dibromnitrobenzoësäure : Darst., Eig., Salze 603; Verh. 604.  
 Dibromnitrobenzolsulfosäure : Bild., Salze 665.  
 Dibromnitrotoluole : Bild., Eig. 449, 450.  
 Dibrompseudocumol : Darst., Eig. 456.  
 Dibromsulfobenzid : Bild., Eig. 661.  
 Dibromthymochinon : Bild., Eig., Verh. 538.  
 Dibromtoluidin : Bild., Eig., Verh. 714.  
 Dibromtoluol : Darst., Eig. und Verh. von zwei isomeren 449; Bild., Schmelzp., Siedep. und sp. G. der sechs isomeren 450; Bild. Const. 715.  
 Dibutyl, normales : Bild., Siedep., sp. G. 369.  
 Dibutylamin : Bild. 699.  
 Dicarbopyridensäure : Bild., Zus., Eig., Salze 754.  
 Dichloraceticin : Bild., Eig. 402.  
 Dichloraceton : Verh. 562.  
 Dichloracetone : Bild., Eig., Verh. 531.  
 Dichloräther : Verh. 386, 387, 388.  
 Dichloraldehyd : Verh. gegen Phosphorsuperchlorid 507.  
 Dichloranthracen : opt. Verh. 487; Darst., Eig., Verh. 487; Eig. 685, (2).  
 Dichloranthracendisulfosäure : Salze 680; Verh. 681.  
 Dichlorbromhydrine : Identität 401.  
 Dichlorchinon : Bild. 474.  
 Dichlordibrompropan : Bild., Eig. 465.  
 Dichlorhydrin : Darst. 403; Verh. 403; Bild. 408.  
 Dichlorjodhydrin : Bild., Eig. 401.  
 Dichlormethylschweflige Kalium : Verh. gegen Aetzkali 660.  
 Dichlornitrophenol : Bild. 469.  
 Dichlorphtalsäure : Darst., Eig., Anhydrid, Salze 633, 634.  
 Dichlorpropylen : Bild., Eig., Verh. 404.  
 Dichte : vgl. sp. Gewicht.  
 Dicyanbenzol, 1, 4 : Bild. 668.  
 Diffusion : der Quecksilberdämpfe 50; von Gasgemengen 51 bis 55; Demonstration der Diffusionserscheinungen von Gasen 193; Anw. für Zucker-gewinnung 1078.  
 Digallussäureanhydrid : wahrscheinl. Identität mit Ruffigallussäure 630.  
 Digitalin : 785.  
 Diglycolsäure : Const. 553.  
 Dihexyl : Bild., Eig. 368.  
 Dihydrotetraazoresorufin : salpeters. 725.



- Dimethoxybenzoesäure : Darst., Eig., Salze 622.  
Dimethyl : Verh. 549.  
Dimethylaceton : Bild. 534.  
Dimethyläthylcarbinol : Verh. 420.  
Dimethylbenzol : Bild., Eig. 453.  
Dimethylbrenzcatechin : Bild., Eig., Verh. 621.  
Dimethylnornarcotin : Bild. 777.  
Dimethylphosphin : Eig., Verh. 764.  
Dimethylprotocatechusäure : Darst. 620; Eig., Salze, Verh. 621.  
Dimethylpseudopropylcarbinol : Darst., Eig. 421.  
Dinitroacetanilid : Darst., Eig., Verh. 709.  
Dinitroacetnaphtalid : Bild., Eig., Verh. 718.  
Dinitroanilin : Darst., Eig. 709.  
Dinitroanisol : Bild. 614.  
Dinitroanissäure : Verh. 748.  
Dinitroanthracen : Verh. 489.  
 $\alpha$ -Dinitroanthrachinon : Bild., Eig. Verh. 544.  
Dinitroanthranilsäure : Bild. 748.  
Dinitrobenzol : Bild.-Wärme 81, 82; Verh. 448.  
Dinitrochlorkohlenstoff : Derivate 395.  
 $\beta$ -Dinitrochlorphenol : Darst. 469, 470, 471; Verh. 470; Salze 471; Bild. 473, 474.  
Dinitrocitraconanil : Darst., Eig., Verh. 709.  
Dinitronaphtalin : Bild.-Wärme 82; Verh. 448.  
 $\alpha$ -Dinitronaphtalin : Verh. 486.  
Dinitrophenole, 2 isomere : Bild., Eig. 475.  
Dinitrophtalsäure : Bild. 614.  
Dinitrothymol : Bild., Eig., Verh. 483.  
Dinitrotoluol : Bild.-Wärme 82.  
Dinonylketon : Bild., Eig., Verh. 534.  
Diopas : Vork. 1156.  
Diorit : Zus. 1204.  
Dioxybenzoesäure, neue : Darst., Eig., 615; Salze, Aether, Verh. 616; 2,4-Dioxybenzoesäure : Darst., Eig., Salze 618; Const. 619.  
Dioxylepiden : Darst., Eig., Verh. 461.  
Dioxynaphtochinon : Darst., Eig. 541.  
Dioxythymochinon : Bild., Eig. 539.  
Diphenyl : Bild. 434; Darst. 457.  
Diphenylallophansäureäthyläther : Bild., Eig. 362.  
Diphenylallophansäureamyläther : Eig. 362; Bild. des geschwefelten 362.  
Diphenylallophansäuremethylether : Bild., Eig. 362.  
Diphenylbiuret : Bild., Eig. 363;  $\alpha$ - und  $\beta$ - : Bild., Verh. 735, 736.  
Diphenyldisulfos. Kalium : Verh. 457, 458.  
Diphenylformen : versuchte Darst. 460.  
Diphenylharnstoff : Bild. 363.  
Diphenylmonosulfosäure : Darst., Salze 679.  
Diphenylsulfoharnstoff : Verh. gegen salpetrige Säure 734.  
Diplatindiamin : Zus. 354.  
Diplatodiamin : Zus. 354.  
Dipropylaceton : Bild. 534.  
Dipropyl, normales : Darst., Eig. 368.  
Dispersion : vgl. Licht.  
Dissociation : wässriger Eisenchloridlösungen 111; gelöster Verb. 114, 115; Dissociationsspannungen des carbamins. Ammoniums 115; Zeitdauer der Dissociation und Rückbild. des carbamins. Ammoniaks 116; Dissociation von Krystallen 118.  
Disulfammons. Kali : Formel 234.  
Disulphydroxyazos. Kali : Formel, Eig. 234.  
Disulfobenzoësäure : Verh. 615, 617; Darst., Eig. Salze 691.  
Ditolyl : Bild. 451; Eig., Krystallf. 452.  
Divinyl,  $C_4H_6$  : Bild. 435.  
Dodekan : Siedep. 369.  
Dolerit : Eig., Vork., Zus. 1209.  
Dolomit : Zus. 1175; Vork., Zus., Lösl. 1214.  
Doppelschwefelsäure, Pyroschwefelsäure : Darst., Eig., Salze 217.  
Druck : Wirkung auf chemische und physikalische Vorgänge 16.  
Dünger : Best. des Stickstoffgehalts 891.  
Dulcit : Bild. 790.  
Dynamik : chemische 18.  
Dynamit : Anw. 1032, 1033.  
Dyslysin : Bild. 856.  
Dyslyte : Bild., Eig. 753.  
Ehlit : Vork., Zus. 1172.  
Eier : Conserviren durch Kalkwasser 1069.  
Eis : vgl. Wasser.  
Eisen : Passivität 124; Spectrum 174; Apparat zur Verbrennung 199; Verh. gegen Kohlenoxyd 266; Einw. von Wasserdampf und Wasserstoff und



- von Kohlenoxyd 294; volumetr. Best. 925; Best. neben Kupfer 985; Fortschritte der Eisenindustrie 989; Gewinnung 991; Bessemereisen 996 bis 999; verbranntes Eisen 1001; Vork. von gediegenem 1132.
- Eisenalaun : in Rhombendodekaëdern 286.
- Eisenantimoniat : Zus. 1174.
- Eisenchlorid : vgl. Chloreisen.
- Eisenglanz : Vork., Krystallf. 1141.
- Eisenjodate : Darst., Zus. 298.
- Eisenkies : Vork., Krystallf. 1135.
- Eisenmangan : Anw. bei der Stahlfabrikation 995.
- Eisenmennig : Darst. 1026.
- Eisenoxyd : Neutralisationswärme 102, 104, 105; Dissociation gelöster Verb. 114; Verh. gegen Phosphorchlorür 250; Verh. gegen Kohlenoxyd 266; Einw. von Wasserstoff und Wasserdampf und von Kohlenoxyd 294; Darst., Eig., Zus. von Eisenoxydhydraten 296; Titrirung mittels Jodkalium 923; Trennung vom Nickel- und Kobaltoxydul 927; Scheid. vom Uranoxyd 941; Gewinnung, Anw. 986.
- Eisenoxydul : Neutralisationswärme 101, 104; Verh. gegen Kohlenoxyd und gegen Kohlensäure 267.
- Eisenoxyduloxyd : Farbenwechsel 146, 148; Einw. von Wasserstoff und Wasserdampf und von Kohlenoxyd 294.
- Eisensäure : Zus. 299.
- Eisens. Baryt : Darst., Anal. 299.
- Eisenspath : Vork., Zus. 1176; Pseudom. 1190.
- Eisensubcarbonat, sogenanntes : Zus. 298.
- Eisenzinkspath : Vork., Zus. 1176.
- Eiweiß : vgl. Albumin.
- Eiweißkörper : Einw. von Brom 836; Umwandl. in Harnstoff 842; vgl. auch die einzelnen.
- Eklogit : Vork., Zus. 1202.
- Elasticität : des Kautschuks 21.
- Elektricität : Contacterregung von Metallen 121; von Schwefelmetallen 122; Leitungsvermögen von Schwefelmetallen 123; Spannungsreihe der Metalle in Schwefelalkalien 123; Elektricitätsentwicklung beim Lösen von Salzen 113; Passivität 124; galvanische Ketten 125 bis 130; Einfluß der Größe der Elektrodenplatten 125; elektromotorische Kraft von neun verschiedenen Elementen 125; Oxydationsmittel für den Wasserstoff an der negativen Platte 125; Flüssigkeiten zur Zusammenstellung neuer Elemente 127, des Bunsen'schen Elements 128; Vermeidung der Thonzelle in letzterem 128, in der Daniell'schen Batterie 129; Leclanché'sche Kette 129; Grove'sches Element 130; Thermoketten 130; zwischen Metallen und Flüssigkeiten stattfindende thermoöktrische Wirkung 131; Elektrolyse 132 bis 141; Theorie der Elektrolyse und der Elektricitätsleitung in Flüssigkeiten 132; Einfluß der Oberflächenreinheit auf die Elektrolyse 136; Wärmevergänge bei der Elektrolyse 137; syn- elektrolytische Erscheinungen 138; metaelektrolytische Erscheinungen 139; Elektrocapillarwirkungen, Chemomose 141; Fortführung von Salzen durch elektrische Entladungen 142; Einfluß der elektrischen Entladungen auf vegetabilische Gewebe 143; Wirkung des Magnetismus auf die elektrische Entladung 144; Apparate für elektrochem. Experimente 199; Erhitzen des Quecksilbers durch den galvanischen Strom 199; elektrochem. Auffassung 201; der elektrische Strom zur Scheid. und Best. einiger Metalle 864.
- Elemente : periodische Gesetzmäßigkeit 5; System der Elemente 9; Werthigkeit 10; Dichtigkeit 57.
- Ellagsäure : Bild. 629, 790; Const. 629, (1).
- Ellags. Ammonium : Bild. 627.
- Ellags. Kalium : Bild. 627.
- Ellags. Natrium, saures : Bild. 627.
- Emanationen : Zus. 1220.
- Energie : und Phlogiston 61; Energiedifferenz des Natriumphosphats bei verschiedenem Gehalt an Krystallwasser 118; vgl. Wärme.
- Ensit : Vork., Eig., Krystallf. 1167.
- Epidot : Const. 1153; Vork. 1154.
- Epidotfels : Vork., Zus. 1202.
- Epistilbit : Vork., Eig., Zus. 1157.
- Erde : Absorption von Gasen durch Erdbestandtheile 1059; ofsbare 1074, 1155.
- Erdharz : Vork., Eig., Zus., Verh. 810.

- Ernährung** : Stickstoffausscheidung 848; Eiweißumsatz 849; Stoffwechsel 849; Stoffumsatz beim Hungern 850; Ernährung des Muskelgewebes 851.
- Ersbyit** : Zus. 1152.
- Erstarren** : Best. der Erstarrungstemperatur bei den Fetten 25.
- Erucasäure** : Vork. 807; Verh., Bleisalz 808.
- Erythrit** : Darst. und Eig. von Derivaten 417.
- Erze** : Verschlackung 944; Zugutemachen chilesischer Silbererze 978; Extraction des Goldes und Silbers aus geschwefelten und arsenschwefligen Blei- und Kupfererzen 979; Rösten schwefelhaltiger Erze 980; nasse Verarbeitung schwefelhaltiger Erze 982; Entfernung der Phosphorsäure aus Eisenerzen und des Phosphors aus Roheisen 990.
- Erzlagerstätten** : 1194.
- Eserin** : Farbstoff daraus 788.
- Essig** : Fabrikation aus Wein 1086.
- Essigpiperidiniumchlorid** : Bild., Eig., Verh. 787.
- Essigpiperidiniumoxydhydrat** : Bild., Eig., Krystallf., Verh., Verb. 787.
- Essigsäure** : Gefrieren der Lösungen 33; Neutralisationswärme 106; Elektrolyse 139; Bild. 375, 547, 856; Siedep., sp. G. 548; Schwefelätherderivate 558.
- Essigsäureäthyläther** : Darst., Siedep., sp. G. 382.
- Essigsäurebutyläther** : Darst., Siedep., Eig. 373, 414; sp. G. 373, 415.
- Essigsäurehexyläther** : Darst., Eig. 421.
- Essigsäureoctyläther** : Vork. 420.
- Essigsäure-Phenoläther** : Bild. 475.
- Essigsäure-Trimethylenäther** : Bild., Eig. 408.
- Essigs. Calcium** : Destillation mit butters. Calcium 532.
- Essigs. Kali** : Elektrolyse 549.
- Essigs. Kobaltoxydul** : Verh. gegen cyans. Kali 311.
- Essigs. Natron** : Gefrieren der Lösungen 35; Verb. mit Wasser 548; Verh. und Anw. 1028.
- Essigs. Nickel** : Verh. gegen den galvan. Strom 307.
- Essigs. Silber** : Doppelsalz mit isobutters. Silber 375.
- Essigs. Thonerde** : Darst., Eig. 285.
- Essigs. Zinkoxyd** : Elektrolyse 139.
- Eugenol** : Const., Verh. 623.
- Eugenoläthyläther** : Siedep., Verh. 623.
- Eugenolmethylether** : Siedep., Verh. 622.
- Eulyte** : Bild., Eig. 753.
- Excremente**, von Fledermäusen : Zus. 860.
- Explosive Körper** : Unters. und Anw. 1028; Aufbewahrung 1034.
- Färberei** : Fixirmittel, Beizen 1103; Darst. von Albumin aus Fischeiern 1103; Wollwäscherei und Färberei 1104; Schwarzfärben und Beschweren der Seide 1104; Färben mit Jodgrün 1109; Amaranthfarben von Wolle 1109; Färben von Papier u. s. w. mit Anilinfarben 1111; Abziehen von Anilinfarben von Geweben 1112; Druckfarben mit künstl. Alizarin 1115; Verarbeitung der Abwässer von Krappfärbereien 1116.
- Färbung** : trüber Medien durch die sog. farbige Photographie 188.
- Fahlerz** : Krystallf., Zus. 1137.
- Farbe** : der Körper 144, der schwarzen Bergkrystalle 144, der Metalle 145; Farbenwechsel durch Erhitzung 146; Farbenveränderung des Jodsilbers 200; Lüsterfarben auf Metallen 1004.
- Farbstoffe** : quantitative Best. durch Lichtabsorption 189; Phenolfarbstoffe 438; Farbstoff durch Einw. von Schwefelsäure auf Opiansäure 637; Bild. eines violettrothen Farbstoffs 721; Farbstoff aus Eserin 788; Erk. 967; Indigo 1105; chinesisches Grün 1106; Molybdänblau 1107; Theerfarben 1107; Colorimeter 1107; Anilinfarben 1108; Leukanilin 1108; Jodgrün 1109; Anilinschwarz 1110; Werthbest. der Anilinfarbstoffe 1112; Palatin-Orange, Indulin 1113; Anthracenfarben, künstl. Alizarin 1113; Krappfarben 1116; Aurin, Corallin 1118; Rosolsäure 1120; Cochenille 1120.
- Feldspath** : Zus., Krystallf. 1148; Zus. von Kalknatronfeldspathen 1149, von Orthoklasen 1150, 1151.
- Felsitporphyr** : Zus. 1204.
- Fergusonit** : Zus. 1164, 1165.
- Fermente** : Verh. der Milchsäurefermente 828; Bild. 880, 881.
- Ferridcyanberyllium** : Bild., Eig. 359.

- Ferridcyankalium** : Darst. 358; Verh. der wässerigen Lösung gegen Sonnenlicht 358.  
**Ferrocyan** : volumetr. Best. 925.  
**Ferrocyanberyllium** : Darst., Eig. 359.  
**Ferrocyankalium** : Farbenwechsel 149.  
**Ferrocyankupfer** : Farbenwechsel 146.  
**Fette** : Best. des Erstp. 25; Schmelzp. und Erstp. des Muskatnussfettes 26; Entfernung der riechenden Stoffe 1071; Extrahiren von thierischen Fetten 1072; Reinigung von Talg 1072; Extrahiren durch Canadol 1099.  
**Feuer** : Buntfeuer 1036.  
**Fibrin** : Einw. von Brom 836; Umwandl. in Harnst. 842.  
**Firniss** : Darst. 1099.  
**Flamme** : reciproke Flammen 194; Demonstration des Tönens derselben 195.  
**Fledermaus** : Zus. der Excremente 860.  
**Fleisch** : Stickstoffgehalt 848; Anal. 944; Conserviren durch Carbonsäure 1069; Unschädlichkeit des Fleisches von pestkrankem Rindvieh 1069.  
**Fleischextract** : Bestandtheile 847.  
**Fleischflüssigkeit des Delphins** : Zus. 844.  
**Flintglas** : Fluorescenz 175.  
**Flüssigkeiten** : Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander 18; Leidenfrost'scher Tropfen 19; Dampfgleichgewicht an Flüssigkeitsoberflächen 21; Siedep. von Flüssigkeitsmischungen 39; Destillation einander nichtlösender Flüssigkeiten 39; Best. der Dichte 58; sp. V. und Ausdehnung von Flüssigkeiten 60; Verdampfungswärme sehr flüchtiger Flüssigkeiten 66; Wärmeleitung in geschichteten Flüssigkeiten 69; thermoelektrische Wirkung zwischen Metallen und Flüssigkeiten 131; Brechungsvermögen mehrerer Flüssigkeiten 153.  
**Fluoresceïn, Phtaleïn des Resorcins** : Bild., Eig. 441.  
**Fluorescenz** : isochromatische, hypochromatische 175; vgl. Licht.  
**Fluorescin** : Phtalin des Resorcins 441.  
**Fluorilmenium** : Verb. 288, 292.  
**Fluorniob** : Verb. 288, 292; Zus. 292.  
**Fluorschwefel** : Bild., Eig. 213.  
**Fluorsilber** : Verh. 342.  
**Fluorsilicium, Siliciumfluorid** : Verh. 268; Einw. auf Silicium 270.  
**Fluorsilicium, Siliciumfluorür** : Bild. 270; Eig., Verh. 272.  
**Fluorsiliciumsäure** : Neutralisationswärme 106.  
**Fluorwasserstoff, Flusssäure** : Neutralisationswärme 106; Best. 890.  
**Flussspath** : Phosphorescenz 191.  
**Formamid** : Bild. 360.  
**Formeln** : Structurformeln 10.  
**Frangulinsäure** : Verh. 492.  
**Freieslebenit** : Krystallf. 1137.  
**Fruchtsäfte** : Prüfung 966.  
**Fuchsin** : anomale Dispersion 154, 159.  
**Fucusol** : Verh. 594.  
**Fumarolen** : 1220.  
**Fumarsäure** : Salze 579.  
**Gabbro** : Zus. 1203.  
**Gadolinit** : Vork., Krystallf., Eig. 1146.  
**Gährung** : Wesen derselben 827; Gallussäuregährung 828; Gährungsproducte, directe und indirecte 828; Alkoholgährung 829, 832, 833, Einfluß der Temperatur auf dieselbe 832; Essiggährung 829, 831; neue Gährungstheorie 832; Buttersäuregährung 834.  
**Gänge** : 1195.  
**Gahnit** : Vork., Krystallf., Zus. 1142.  
**Gaize** : Anw. 1017.  
**Galbanumöl** : Verh., Zus. 809.  
**Galleïn, Phtaleïn des Pyrogallohs** : Bild., Zus. 442; Eig., Verh. 443.  
**Gallin** : Bild., Eig. 443.  
**Gallussäure** : Verh. 627; Bild. aus Gerbsäure 630.  
**Gallussäureäther** : Verh. 630.  
**Gallussäureäthyläther** : Darst., Eig. 625; Verh. 626.  
**Galvanoplastik** : Anw. 1006.  
**Gase** : Theorie derselben 43; Grundgleichung der dynamischen Gastheorie 43; innere Beschaffenheit 44; innere Reibung 44, 46; dynamische Theorie 46; Wärmeleitung 47; Einströmung 47; Avogadro'sches Gesetz 47; Diffusion von Gasgemengen 51; Ausdehnung und Zusammendrückbarkeit 55; Absorption durch Kohle 56; sp. W. 65; Wärmewirkungen bei Ausdehnung und Zusammendrückung von Gasen 66; Lösungswärme 67; Erkaltung und Wärmeleitung 67; brechende Kraft 153; Demonstration der Diffusionserscheinungen 193; Best.

- gasförmiger Explosionsproducte 869;  
 Apparat zur Messung der Dichte 978;  
 Gasabsorptions- und -waschapparat 972;  
 Absorption von Gasen durch Erdbe-  
 standtheile 1059.  
 Gefrieren : vgl. Wasser und Lösungen.  
 Geraniën : Bild., Eig., Zus., Dampfd.,  
 Verh. 805.  
 Geraniol : Vork., Zus., Eig. 803; Verh.  
 804; Chlorid, Bromid, Jodid, Cyanid,  
 Rhodanid, Aether 805; Sulfid 806;  
 Const. 806.  
 Geraniumöl : Eig., Bestandtheile 803.  
 Gerbsäure : Bild., Verh., Const. 628;  
 Bleisalze 629; Umwandl. in und Be-  
 ziehung zur Gallussäure 680; Best.  
 954.  
 Gerbstoff : vgl. Gerbsäure.  
 Gerstenpflanze : Unters. 811.  
 Gertühe : Classification 870.  
 Gespinnstfaser : Untersch. 1103.  
 Gesteine : Classification 1193; Bild. der  
 geschichteten 1194; eruptive, vul-  
 kanische 1207.  
 Getreide : Aufbewahrung 1075.  
 Gewebe : Einfluß der elektrischen Ent-  
 ladungen auf vegetabilische Gewebe  
 148.  
 Gewicht : Dichtigkeitsmaximum von  
 Salzlösungen 31; Dampfdichtebestim-  
 mung 56; Dichtigkeit der Elemente  
 und ihrer Oxyde 57; Best. der Dichte  
 von Flüssigkeiten 58; Dichtigkeit von  
 Salzlösungen 58; Veranschaulichung  
 von Gewichtsabnahme und -zunahme  
 197.  
 Glimmgesteine : 1195.  
 Glas : Fluorescenz von Kronglas und  
 Flintglas 175; optische Eig. des Uran-  
 glasses 176; Barytglas 1053; altjüdi-  
 sches Glas 1054; Uranglas 1055;  
 Goldrubinglas 1055; Versilberung 1058;  
 Aetzung 1059.  
 Glimmer : Eig., Zus., Anw., Vork. 1155.  
 Gluconsäure : Basicität 598, 599; Verh.  
 839.  
 Glucosophosphorsäure : Bild., Salze 802.  
 Glutaminsäure : Bild. 737.  
 Gluten : Umwandl. in Harnstoff 842.  
 Glycerin : therm. Verh. gegen Basen  
 88; Siedep. 398; Lösl. einiger Medi-  
 camente in demselben 398; Verh.  
 gegen Chlorcalcium 398; Derivate  
 401.  
 Glycerinäther : Bild. 399; Eig. 400, 401.  
 Glycerinsäureäthyläther : Darst., Eig.,  
 Verh. 568.  
 Glycocholsäure : Darst. 854.  
 Glycogen : Darst., Eig., Verh. 843; Vork.  
 844.  
 Glycolamidsäuren : Const. 553.  
 Glycoldinitrin : Darst., Eig. 398.  
 Glycolinsäure : Bild. 554.  
 Glycolsäure : Bild. 390, 554.  
 Glycolsäureäthyläther : Darst., sp. G.  
 553.  
 Glycolylmethylguanidin : Bild., Zus.,  
 Eig., Verb. 700.  
 Glycyrrhizin : Darst. 802.  
 Gmelinit : Krystallf. 1159.  
 Gold : Spectrum 174; Amalgamation  
 344, 975; Reduction 344; Prüf.,  
 Best. in Erzen 948; Reinigung  
 und Zus. des Mühlgoldes 976;  
 Scheid. von Silber 977; Extraction  
 aus geschwefelten und arsenschwefli-  
 gen Blei- und Kupfererzen 979; Vork.,  
 Zus. 1131.  
 Goldoxyd : Neutralisationswärme 102,  
 104.  
 Goniometer : 5.  
 Granat : Zus. 1158.  
 Granit : Eig., Bild., Zus. 1200.  
 Granulit : Zus. 1200.  
 Graphit : Stellung in der Volta'schen  
 Spannungsreihe 122; Apparat zur  
 Verbrennung 199; Vork. 258; Zus.  
 1180.  
 Grün, chinesisches : Darst. 1106.  
 Guanidin : Bild. 700.  
 Guanin : Const. 727.  
 Guarinit : Krystallf. 1160.  
 Gummi : therm. Verh. gegen Basen 84.  
 Gummisaure Salze : sogenannte 796.  
 Gußeisen, Roheisen : Best. des Schwe-  
 fels 880, 882, des Schwefels und  
 Phosphors 881, des Phosphors allein  
 882; Best. des Siliciums 914; Darst.  
 989; Puddelproceß 993.  
 Gutta-Percha : Vork., Gewinnung, Eig.  
 811; Färben mit Anilinfarben 1111.  
 Gyps : Krystallf. 1180.  
 Haarkies : Zus. 1185.  
 Hämatin : anomale Dispersion 158.  
 Hämatit : Vork., Bild. 989.  
 Halogene : Sauerstoffverb. 225, 229,  
 230; Werthigkeit 230.

- Haloïde : Best. 944.  
 Haloïdsalze : chem. und mechan. Einw. des Lichts auf die Silberhaloïdsalze 181.  
 Hamatein : Bild., Eig., Verh. 485.  
 Hämatoxylin : Verh. 484.  
 Hammerschlag : Zus. 296.  
 Harmotom : Zus. 1159.  
 Harn : Prüfung auf Zucker 967; Anal. 969; Erk. und Best. von Indican 969.  
 Harnsäure : Const. 727.  
 Harnstein : Zus. 859.  
 Harnstoff : Verh. gegen salpetrige Säure 731; substituierte Harnstoffe 732; Sulfoharnstoffe 732 bis 734; Bild. aus Eiweißstoffen 842.  
 Harz : Färben mit Anilinfarben 1111; Vork., Zus. 1187, 1188.  
 Hefe : Bild. 827, 831; Ernährung des Bierhefepilzes 833; Hefenasche 835; Hefenfett 836.  
 Hekdekan : Siedep. 369.  
 Helicin : Verh. gegen Phosphoroxchlorid 802.  
 Hemiédrie : Bezeichnung 1.  
 Hendekatylen : Bild. 429.  
 Hendekatylwasserstoff : Bild. 429.  
 Heptan : Bild., Eig. 428.  
 Heptan, aus Steinöl, normales : Eig. der Derivate 369; Siedep. 369.  
 Heptylalkohol, primärer und sekundärer : Bild., Siedep. 369.  
 Heptylen : Bild. 424.  
 Heracleum giganteum : Bestandth. des Oels 420.  
 Herschelit : Krystallf., Zus. 1159.  
 Hesperiden : Vork., Oxydationsproducte 806.  
 Heulandit : Vork., Eig., Zus. 1157.  
 Hexacetylascoulin : Bild. 801.  
 Hexahydrophthalsäure : Darst., Eig. 636; Bild., Eig., Bleisalz, Const., Verh. 653.  
 Hexamidoalbuminsulfonsäure : Bild., Eig., Zus., Verh. 841.  
 Hexan : Vork., Verh. 367; Bild., Eig., Verh. 368; Siedep. 369; Bild., Eig. 428.  
 Hexanitroalbuminsulfonsäure : Bild., Eig., Zus., Verh. 840.  
 Hexylalkohol : Darst., Eig. 420; Jodid, Aether 421; Bild. 791.  
 Hexylwasserstoff : Bild. 423.  
 Hibiscus esculentus : Untera. der Samen 815.  
 Holz : Producte der trocknen Destillation insbes. von Eichenholz 1090; Conservirung 1101; Zus. vom fossilem 1191.  
 Hornblende : Eig. 1145.  
 Hüttenbetrieb : Freiburger 983.  
 Humit : Krystallf. 1161.  
 Humus : Verh. 1062, 1063.  
 Humussubstanz : Bild. 837; Einw. 1193.  
 Hyacinth : Eig. 1141.  
 Hydantoinsäure : 746.  
 Hydracrylsäure : Eig. 563; Const. 564.  
 Hydrazulmbioxin, Mykomelinsäure : Bild., Eig. 740; Const. 741.  
 Hydrasulmin : Bild., Zus., Verh. 739; Const. 741.  
 Hydrasulmoxin : Bild., Zus., Identität mit Azulminsäure 739; Verh. 740; Const. 741.  
 Hydroamidotetraazoresorufin : saures 725.  
 Hydrobenzoln : Bild., Eig. 517; Verh. 518; Const. 520.  
 Hydrochinon : Verh. 442.  
 Hydrocotarnin : Darst. 773; Eig., Verh. 774.  
 Hydrodiazoresorufin, saure : Bild., Eig., Verh. 724.  
 Hydroimidotetraazoresorufin : Bild. 726.  
 Hydromagnesit : Vork., Eig., Krystallf. 1178.  
 Hydrothymochinon : Zus. 537; Bild., Eig. 538.  
 Hydroxylamin : Chlorhydrate 693.  
 Hypersthen : Zus., Identität mit Brookit 1146.  
 Hypersthenfels : Zus. 1202.  
 Hypochlorit : Vork., Zus. 1147.  
 Hypogallussäure : Verh. 638.  
 Idokras : Zus. 1153.  
 Ilmenchlorid : Zus. 292.  
 Ilmenfluorid : Zus., Verh. 292.  
 Ilmenige Säure : Zus. 292.  
 Ilmenium : Vork., Trennung von Niobium, Verb., Darst. der Säure 287; Darst., Atomgew., Eig., Verh. 292.  
 Ilmenoxyd, blaues : Zus. 292.  
 Ilmenoxyd, braunes : Zus. 292.  
 Ilmenoxyd, grünes : Zus. 292.  
 Ilmensäuren : Natronsalze 289.  
 Ilsemannit : Vork., Eig., Bild. 1167.  
 Indican : Erk. und Best. 969.  
 Indigearmin : anomale Dispersion 156.

- Indigo** : anomale Dispersion 156; Synthese 756; Lösl. 757; Darst. von Indigocarmin 1105; sp. G. und Farbstoffgehalt 1105; Darst. von Blaupapier 1106.  
**Indigotin** : Lösl. 757.  
**Indium** : Wärmeentwicklung bei der Oxydation 78; Atomgew. 812.  
**Indiumoxyd** : Darst. 818.  
**Indol** : Const. 755.  
**Indulin** : 1113.  
**Inosit** : Vork. 799.  
**Iridium** : hexatomige Verb. 854; Iridiumäthylenverb. 855.  
**Isäthionsäure** : methylierte 655.  
**Isobrombenzolsulfosäure** : Verh. 662.  
**Isobuttersäure** : Bild. 375; Darst. 421, (8).  
**Isobuttersäurechlorid** : Darst., Eig. 421, (8).  
**Isobutters. Silber** : Doppelsalz mit essigs. Silber 375.  
**Isobutylaldehyd** : Bild. 416.  
**Isobutylalkohol** : Reindarst. 397.  
**Isobutylameisensäure** : Darst., Eig., Salze 580.  
**Isobutylcyanür** : Darst., Eig. 580, (2).  
**Isobutylenbromid** : Verh. 416.  
**Isobutyljodid** : Siedep. 398; Eig. 580, (2).  
**Isodicyansäureäther** : Darst., Eig. 861.  
**Isodinaphtyl** : 487.  
**Isohydrobenzol** : Bild., Eig. 517; Verh. 518.  
**Isonaphtoesäurealdehyd** : Darst., Eig. 522.  
**Isophtalsäure** : Darst. aus Monobrombenzoesäure 684; Eig., Methyläther 685; Eig. 686.  
**Isopropylalkohol** : Bild., Eig. 422; Jodür 422; Benzoesäureäther 428; Bild. 791.  
**Isopropylchlorid** : Verh. gegen Chlor 396, gegen Brom 397.  
**Isopropyljodid** : Darst. 405.  
**Isopyromellithsäure** : ist ein Gemenge 650.  
**Isoschwefelcyankalium** : Bild., Eig., Verh. 864.  
**Isotetrachlordiacetoncyanhydrin** : Bild., Eig. 581; Const. 582.  
**Isotoluylenalkohol** : Darst., Eig., Essigäther, Verh. 465.  
**Itaconsäure** : Elektrolyse 594; Verh. 657.  
**Japanwachs** : Schmelzp. und Erstp. 26.  
**Jod** : anomale Dispersion 154, 158; Absorption von Lichtstrahlen durch Joddampf 172; Einw. auf unlösliche Sulfide 212; Verh. gegen Schwefelsäureanhydrid 219; Verunreinigung durch Jodeyan 224; Verh. gegen Blutlaugensalz 225; Sauerstoffverb. 227, 229; Werthigkeit 230; Gewinnung 1009, 1010.  
**Jodacetamid** : Bild., Eig. 728.  
**Jodacetyl** : Einw. von Silber- und Kupferstaub 547.  
**Jodäthyl** : Erstarrung 377; Darst., Siedep., sp. G. 382; Verh. gegen alkoholische Kalilösung 383; Verh. gegen schwefels. Silber 655.  
**Jodallyl** : Verh. 408.  
**Jodallylquecksilber** : Darst., Eig., Verh. 406.  
**Jodanisol** : Bild., Verh. 475.  
**Jodblei** : Farbenwechsel 147, 148.  
**Jodbutyl** : Darst., Siedep., Eig. 372, 418; sp. G. 372, 415.  
**Jodcadmium** : Gefrieren der Lösungen 84.  
**Jodchroms. Kali** : Darst., Eig. 806.  
**Jodeyan** : thermochem. Unters. 79; Verunreinigung des Jods durch Jodeyan 224.  
**Jodfluor** : Bild., Eig., Verh. 224.  
**Jodgoldcyankalium** : Bild., Eig. 845.  
**Jodisobutyl, Isobutyljodür** : Siedep. 398.  
**Jodisopropyl** : Darst. 405; Bild. 422.  
**Jodkalium** : Gefrieren der Lösungen 80; Ungiftigkeit 851.  
**Jodkupfer, halb-** : Farbenwechsel 146.  
**Jodmethylen, Methylenjodid** : Darst. 376.  
**Jodnatrium** : Gefrieren der Lösungen 80.  
**Jodnitrobenzol** : Verh. 481, 483.  
**Jodochroms. Kali** : Bild., Eig., Verh. 806.  
**Jodoform** : Verh. 379, gegen schwefels. Silber 654.  
**Jodpropyl, Propyljodür** : Darst., sp. G., Eig. 372; Siedep. 372, 398.  
**Jodquecksilber, halb-** : Farbenwechsel 147.  
**Jodsäure** : Darst., Eig. 227; Hydrate 228.  
**Jodsalzylsäure** : Bild., Eig. 608.  
**Jods. Eisen** : Darst., Zus. 298.

- Jods. Kali** : Verh. im Thierorganismus 851.  
**Jodschwefelsäure** : Darst., Salze 216.  
**Jodschwefels. Natron** : Darst., Zus., Eig. 216.  
**Jodsilber, halb-** : Farbenwechsel 147; Brechung und Dispersion 151; Verh. gegen Licht 181 bis 183; angebliche Farben- und Durchsichtigkeitsänderung 184; Farbenveränderung 200; Verh. 341; Scheid. von Chlor- und Bromsilber 890.  
**Jodwasserstoff** : Neutralisationswärme 106; Elektrolyse 138, 140; sp. G. wässriger Lösungen 223, 224.  
**Jodwasserstoffs. Allylen** : Verh. 409.  
**Juglans regia** : Zus. der Rinde und Hülse 813.  
**Julianit** : Vork., Zus., Krystallf. 1187.
- Kainit** : Vork., Zus., Anw. 1017; Vork., Krystallf., Zus. 1183.  
**Kali** : Gefrieren der Lösungen 30; Neutralisationswärme 100, 101, 104; Scheid. von Natron 916.  
**Kali-Alaun** : vgl. schwefels. Thonerde-Kali.  
**Kali-Eisenalaun** : vgl. schwefels. Eisenoxyd-Kali.  
**Kalium** : Werthigkeit 281; Lösl. in Ammoniak 232; Bild. und Zus. eines Amalgams 333.  
**Kaliumamidochromat** : Bild., Zus., Eig., Verh. 304.  
**Kaliumbromchromat** : Darst., Eig. 306.  
**Kaliumgoldcyanür** : Verh. 345.  
**Kaliumjodchromat** : Darst., Eig., Verh. 306.  
**Kaliumplatincyaur** : Additionsproducte 346.  
**Kalk** : Neutralisationswärme 101, 104; Best. 918; Kalkofen 1017; für hydraulischen Mörtel 1041.  
**Kalkhydrat** : abnehmende Lösl. und Dissociation 114.  
**Kalkmergel, grauer** : Stickstoffgehalt 237.  
**Kalksinter** : Zus. 1175.  
**Kalkspath** : Beleuchtungsfähigkeit 175; Krystallf. 1175.  
**Kalkstein** : Vork., Zus. 1212.  
**Kaolin** : Feuerfestigkeit 1040.  
**Kartoffel** : Best. des sp. G. 1075; Conservirung 1075.
- Kautschuk** : Elasticität 21, 23; Ausdehnung 23; Wärmeentwicklung beim Ausziehen 23; Einfluss der Wärme auf die Elasticität 23; Vork., Gewinnung, Eig. 811; Färben mit Anilinfarben 1111; Lichtempfindlichkeit 1126.  
**Kieselsäure** : Neutralisationswärme 106; techn. Anw. von Kieselguhr 1017; Vork. 1207.  
**Kieselsäureäther** : Reductionsproducte 493.  
**Kieselsink** : Zus. 1156.  
**Kieserit** : Eig., Krystallf., Zus. 1181.  
**Killas** : Vork., Zus. 1197.  
**Kleie** : Producte der sauren Gährung der Weizenkleie 547.  
**Knochen** : Lösl. des Knochenmehls und der Knochenasche in kohlenstoffhaltigem Wasser 277; Verh. der Knochenasche gegen schweflige Säure 279; Zus. von fossilen 1191.  
**Knochenkohle** : bei der Zuckerfabrikation 1079; Thierkohle : Best. des Einfach-Schwefelmetalls 886.  
**Kobalt** : Spectrum 174; Verh. gegen Kohlenoxyd und Kohlensture 265; Atomgew. 309; ammoniakalische Kobaltverb. 309; Scheid. von Nickel 930; Untersch. von Zink, Mangan und Nickel 930; Kobaltschicht auf Metallen 1005.  
**Kobaltblau** : Wesen der blauen Farbe des Kobaltultramarins 1022.  
**Kobalt-Boraxglas** : anomale Dispersion 159.  
**Kobaltglanz** : Krystallf. 1184.  
**Kobaltoxyd** : Neutralisationswärme 101, 104, 105; Verh. gegen Kohlenoxyd 265.  
**Kobaltoxydul** : Scheid. von Eisenoxyd 927.  
**Kobalttriamin** : Einw. von Jod 311.  
**Königswasser** : Einw. der Dämpfe desselben auf verschiedene Kohlenstoffverbindungen 357.  
**Körper** : Verdampfung und Wiederverdichtung fester Körper 38; Ausdehnung fester Körper 61.  
**Kohle** : Verbrennungswärme von Kohlen 1087; Ofen zum Verbrennen von Kohlenstaub 1089; Colorimeter, Lactometer 1107; Kohle im Contact mit Basalt 1209.



- Kohlehydrate** : Anflide 798.  
**Kohlenoxyd** : Reibungscoefficient 45; Spectrum 163, 164; Einw. auf Metalloxyde und auf Metalle 265.  
**Kohlenoxydcyanür** : Darst.-versuch 860.  
**Kohlenoxysulfide** : Möglichkeit zweier isomerer 264.  
**Kohlensäure** : Neutralisationswärme 106; Spectrum 163; physikalisches Verh. 43; Reibungscoefficient 45; Ausdehnung und Zusammendrückbarkeit 55; Absorption durch Kohle 56; Verdampfungswärme 67; Erkaltung und Wärmeleitung 67; Verbindungswärme mit Basen 91; Veranschaulichung der Volumverdoppelung bei Umwandl. in Kohlenoxyd 197; Apparat zur Reduction 199; Verh. gegen verschiedene Metalloxyde 265; Kohlensäuregehalt der Luft in öffentlichen Gebäuden 267; Darst. 268; Best. im Brunnenwasser 873; Best. im Leuchtgas 914, in den Saturationsgasen der Zuckerfabriken 914.  
**Kohlens. Ammoniak, neutrales** : therm. Verh. 92, 93.  
**Kohlens. Ammoniak, zweifach-, Ammoniumdicarbonat** : therm. Verh. 92, 94.  
**Kohlens. Baryt** : Bild.-wärme 110.  
**Kohlens. Blei** : Bild.-wärme 107, 110.  
**Kohlens. Eisenoxyd** : Bild.-wärme 110.  
**Kohlens. Eisenoxydul** : Bild.-wärme 108.  
**Kohlens. Kali** : Gefrieren der Lösungen 80; Darst. aus Wollschweiß 1017.  
**Kohlens. Kali, neutrales** : thermochem. Verh. 93.  
**Kohlens. Kali, zweifach-, Kaliumdicarbonat** : thermochem. Verh. 93.  
**Kohlens. Kalk** : Bild.-wärme 108; Isomorph. mit Natronsalpeter 275; Vork., Zus. und Verh. eines Hydrats 276.  
**Kohlens. Kupferoxyd** : Bild.-wärme 110.  
**Kohlens. Magnesia** : Bild.-wärme 108.  
**Kohlens. Natron** : Darstellung übersättigter Lösungen 86; Darst. 275; Best. neben Natron 918.  
**Kohlens. Natron, doppelt-, Natriumdicarbonat** : Zus. des käuflichen 275.  
**Kohlens. Natron, neutrales** : thermochem. Verh. 93.  
**Kohlens. Salze** : thermochem. Verh. 92, 96, 97.  
**Kohlens. Silber** : Bild.-wärme 111.  
**Kohlens. Strontian** : Bild.-Wärme 110.  
**Kohlens. Thallium** : Einw. auf Platincyankalium 817.  
**Kohlens. Zinkoxyd** : Bild.-wärme 109.  
**Kohlenstoff** : Spectrum 167, 169; Verbrennung 258; Best. 918.  
**Kohlenstofftetrabromid** : Darst., Eig., Verh. 379 bis 380.  
**Kohlensulfid, CS** : Nichtbild. 260.  
**Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$**  : Bild. 428, 429; Derivate 428.  
**Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$**  : Bild. 427, 429; Eig. 428.  
**Kohlenwasserstoffe** : Bild. 434; Verh. der Chlor- und Bromverb. gegen Zink 438.  
**Kohlenwasserstoffe, aromatische** : und Derivate 430; neue Reihe 435.  
**Kohlenwasserstoffe aus Petroleum** : Beleuchtungsfähigkeit 175.  
**Koks** : Best. des Schwefels 882.  
**Koprolith** : Zus. 1191.  
**Korund** : Krystallf. 1141.  
**Krapp** : Verarbeitung der Abwässer von Krappfärbereien 1116.  
**Kreatinin** : Darst. aus Harn 748; Vork. 844.  
**Kresole** : des Steinkohlentheers 479.  
 **$\beta$ -Kresolsulfos. Baryum** : Verh. 682.  
**Kressylnaphtylamin** : Darst., Eig., Salze 719.  
**Kronglas** : Fluorescenz 175.  
**Kryolith** : Industrie 1017.  
**Kryptopin** : Darst., Eig. 773.  
**Krystallite** : Wesen derselben 8, 202.  
**Krystallkunde** : Bezeichnung der Hemiedrie durch stereographische Projection 1; Isomorphie im triklinen Krystallsystem 2; Ätzfiguren an Krystallen 2; Krystallite 3; Wachsthum der Krystalle 3; krystallographisch-optische Untersuchungen 4; Dissociation von Krystallen 118.  
**Krystallographie** : Krystallf. verschiedener Mineralien 1129; Anfänge der Krystallbild. 1194.  
**Kumifs** : Verh., Eig. 1071.  
**Kupfer** : Spectrum 174; Verh. gegen Kohlenoxyd 265; Einw. von Chlor 296; Legierungen mit Zink 315; galvan. Verkupferung 315; Best., Erk., Scheid. von Nickel 983; volumetr. Best. 934, im Messing 936; Anw. 975; Gewinnung 982; Vork. im Eisen 1002; Vork., Bild. 1131; Zus. 1132; Pseudom. 1190.  
**Kupferglanz** : Stellung in der Voltaschen Spannungsreihe 122.



Kupferkies : Stellung in der Volta-  
 schen Spannungsreihe 122; Rösten  
 980; Krystallf., Vork. 1137.  
 Kupferlasur : Vork., Krystallf. 1177.  
 Kupferoxyd : Neutralisationswärme 101,  
 104, 105; Einw. auf die Sauerstoff-  
 entwicklung aus chlors. Kali 206;  
 Verh. gegen Phosphorchlorür 249;  
 Verh. gegen Kohlenoxyd 265.  
 Kupfersulfite : Zus. 815.  
 Kupferverbindungen : Vork. 1221.  
 Kyanmethin : Derivate 696; Verh. gegen  
 Chlor 697; Superjodide 697.  
  
 Labrador : Vork. 1149; Zus. 1150;  
 Krystallf. 1152.  
 Lackmus : Farbenwechsel der Lösung  
 148; anomale Dispersion 158.  
 Lactonsäure : Basicität 599.  
 Lantanursäure : 746.  
 Lanthopin : Darst. 772.  
 Lanugininsäure : Bild., Zus., Salze 857.  
 Lasurstein : Vork. 1162.  
 Laudanin : Darst., Zus., Eig. 772.  
 Laudanosin : Darst. 773; Eig. 774.  
 Laven : Vork., Eig., Zus. 1210; Ver-  
 änderungen in der flüssigen und er-  
 starrenden Lava 1212.  
 Legierungen : Eisenmangan 996; Man-  
 ganlegierungen 1004.  
 Leguminin : Einw. von Brom 836.  
 Leidenfrost'scher Tropfen : 19.  
 Leim : Vork. leimgebender Substanz  
 857; Lösl. in Glycerin 857; Schnell-  
 trocknung 1078.  
 Lepiden : Verh. 461.  
 Leuchtgas : Explosion einer Mischung  
 von Leuchtgas und Sauerstoff 196;  
 Veranschaulichung der Kohlensäure-  
 bildung beim Verbrennen 197; Vork.  
 von Schwefel 207; Kohlensäurebest.  
 914; Darst. aus Petroleumnaphta 1095,  
 aus Steinkohlen 1095; Exhaustion  
 und Waschen mit Wasserdampf 1096;  
 photometr. und chem. Unters. von  
 Steinkohlengas 1095; Gas aus Theer  
 1096.  
 Leucin : Darst., Verh. 749; Kupferoxyd-  
 verb. 750; Bild. 839; Anal. 944.  
 Leucinimid : Bild. 839.  
 Leucolin : Vork. 756.  
 Leucolinöl : Darst., Eig. 756.  
 Leukanilin : Darst. 1108.

Leukaurin : Bild., Zus. 1119.  
 Leukoaurin : Formel, Bild. 440.  
 Leukophan : Krystallf. 1161.  
 Leukorosolsäure : Bild. 1120.  
 Lias : Stickstoffgehalt 237.  
 Licht : Wärmespectrum des Sonnen-  
 und Kalklichts 120; Körperfarben 144  
 bis 149; schwarze Bergkrystalle 144;  
 Farbe der Metalle 145; Farbenwechsel  
 durch Erhitzung 146; Brechung und  
 Dispersion 149 bis 154; Lichtwellen-  
 längen 149; Einfluss der Temperatur-  
 erhöhung der Prismen 149; Cylinder-  
 linsen 149; Reflector am Spectral-  
 apparat 150; Calciumspectrum 150;  
 Brechung und Dispersion des Selens  
 151, in Jod-, Brom- und Chlor Silber  
 151; Brechungsvermögen mehrerer  
 Flüssigkeiten 153; brechende Kraft  
 von Gasen 153; anomale Dispersion  
 der Körper mit Oberflächenfarben 154  
 bis 160; Interferenzscala für spectro-  
 skopische Messungen 160; veränder-  
 liche Spectren 160; Gasspectren 160  
 bis 165; Spectroskopie 165; Blüt-  
 spectren 167; Sonnenspectrum 168;  
 Nordlichtspectrum 169; vergleichende  
 Spectraluntersuchungen 169; Absorp-  
 tion durch Joddampf 172; Umkeh-  
 rung der Spectrallinien 173; Beleuch-  
 tungsfähigkeit, Absorption, Fluorescenz  
 175; chemische Wirkungen des Lichts  
 179 bis 189; quantitative Spectral-  
 anal. 189; Phosphorescenz 191; Dre-  
 hung der Polarisationsebene durch  
 Ricinusöl 192; Einw. auf doppelt  
 chroms. Kali 202; Wolkenlicht für  
 Chromometrie 870.  
 Liëvrit : Vork. 1155.  
 Linarit : Eig., Krystallf. 1182.  
 Lithion : Neutralisationswärme 101, 104.  
 Lithiophorit : Zus. 1145.  
 Lithium : Lösl. in Ammoniak 232.  
 Lösungen : Gefrierpunkt und Dichtig-  
 keitsmaximum von Salzlösungen 26  
 bis 35; Gefrieren der Lösungen von  
 Salzgemischen 32; Darst. übersättigter  
 Salzlösungen 35; Verh. übersättigter  
 Lösungen an der Luft 36; Contra-  
 ction beim Lösen von Salzen 36; Zu-  
 stand der Metallsalze in Lösungen 37;  
 Dichtigkeit von Salzlösungen 58; Ver-  
 halten des Meerwassers in der Nähe  
 des Gefrierpunkts 60; sp. W. wär-

- seriger Lösungen 70; Wärmewirkungen des Wassers bei Lösungen 71; Wärmeentwicklungen bei Mischungen 71; Dissociation gelöster Verb. 111, 114, 115; Elektrizitätsentwicklung beim Lösen von Salzen 123; Elektrolyse gemischter Salzlösungen 140; Farbenwechsel von Lösungen durch Erhitzung 148.
- Löthrohrreagens : Schwefelnatrium 862.
- Luft : Reibungscoefficient 45; Erkaltung und Wärmeleitung 67; atmosphärische Niederschläge 204; Gewinnung des Sauerstoffs aus atmosphärischer Luft 205; Erk. im Wasser 206; Kohlensäuregehalt in öffentlichen Gebäuden 267.
- Lunge : enormer Gehalt an Eisenoxyd oder an Thon 861.
- Luteokobaltiakjodosulfat : Derivate 310.
- Luteokobaltiakverb. : Bild. 311.
- Lutidin : Vork. 322.
- Magdalaroth : anomale Dispersion 158.
- Magensaft : Anwesenheit freier Salzsäure 852.
- Magisterium Bismuthi : Ammoniakgehalt 330.
- Magnesia : Einfluss der Substanzen auf den Wärmeinhalt 74; Auflösungs- wärme 75; Neutralisationswärme 101, 104, 105; Trennung von Kali und Natron 918.
- Magnesium : Wärmeentwicklung bei der Oxydation 78; Spectrum 172, 174; Demonstration der Verbrennung in Kohlensäure 196.
- Magnesiumoxychloride : Darst., Eig., Zus., Verh. 288.
- Magneteisen : Krystallf. 1142; Vork. 1190, 1207.
- Magnetismus : Diamagnetismus aller Quarzarten 144; Wirkungen des Magnetismus auf die elektrische Entladung 144.
- Magnetkies : Zus. 1186.
- Maikäfer : Bestandtheil 859.
- Malaminsäure : vermuthliche Bild. 888.
- Mals : Darst. 1084.
- Mandelsäure, Phenylglycolsäure : Darst. 686.
- Mangan : Fällung 866; Best., Fällung 928; Untersch. von Zink, Kobalt und Nickel 930; Best. 932; Legirungen mit Eisen 996; Manganlegirungen 1004; Vork. 1129.
- Manganblende : Stellung in der Voltaschen Spannungsreihe 122.
- Manganerze : Vork., Zus. 1143.
- Manganoxyde : Verh. gegen Kohlenoxyd 265.
- Manganoxydul : Neutralisationswärme 101, 104.
- Mangans. Salze : Darst. 1023.
- Mangansuperoxyd : Einw. auf die Sauerstoffentwicklung aus chlors. Kali 206; Verh. gegen Phosphorchlorür 250.
- Mannit : therm. Verh. gegen Basen 84; Bild. 791, 792.
- Marcelin : Const. 1143.
- Martit : Vork. 1190.
- Maulbeerblätter : Zus. 817.
- Mehl : Erk. von Alaun 919; Zus. von Weizenmehl vom ganzen Korn 1075; Unters. 1076.
- Mekonsäure : Best. im Opium 825.
- Melaphyr : Eig., Zus. 1206.
- Mellithsäure : Bild. durch Oxydation von Kohle 649.
- Mellophansäure : Darst. 650; Eig. 651.
- Melolonthin : Vork., Darst., Eig., Verh., Zus. 859.
- Mennige : Farbenwechsel 147; Bild. 1024.
- Mergel : Vork., Zus. 1215.
- Mesaconsäure : Verh. 658.
- Mesocamphersäure : Bild. 689; Bild., Eig., Salze, Verh. 648.
- Mesohydromellithsäure : ist Prehnomalsäure 651.
- Mesole : Vork., Zus. 1159.
- Mesolith : Zus. 1158.
- Messing : Zus. eines krystallisirten 814; galvan. Vermessung 815; Titirung des Kupfers 936.
- Metaacettoluid : Darst., Eig., Verh. 713.
- Metaamidobenzoëssäure : Bild. 602; Darst., Eig., Verh. 604.
- Metabrombenzoëssäure : Darst., Eig., Verh., Salze 607.
- Metajodbenzoëssäure : Darst., Eig., Salze 608.
- Metaldehyd : Bild. 504, 505; Verh. 507.
- Metalle : Contacterregung 121; Spannungsreihe in Schwefelalkalien 123; Spectra 173; Einw. von schwefliger Säure 214; Lös. in Ammoniak 232;

- Const. der Metallammoniake 274; Trennung und Best. 864; Trennung der Edelmetalle vom Blei 979; Lüsterfarben auf Metallen 1004; dauernd schwarzer Ueberzug 1004; Metallübersüge 1005.  
 Metalloxyde : Verh. gegen Kohlenoxyd 265.  
 Metamorphismus : 1195.  
 Metaorthotoluyldiamin : Darst., Eig., Salze 715.  
 Metaphenolsulfos. Anilin : Eig., Verh. 682.  
 Metaphosphorsäure : Neutralisationswärme 106.  
 Metaphosphorsäurechlorid : wahrscheinliche Bild. 258.  
 Metaphosphora. Silber : Bild. 254.  
 Metasulfobenzoesäure : Bild. 686.  
 Metathydrobenzoesäure : Darst., Eig., Salze, Aether 690.  
 Metathydromonobrombenzoesäure : Darst., Eig., Salze 690.  
 Metatoluidin : Verh. 714.  
 Metazinnchlorid : Bild. 938.  
 Metazinnsulfid : Bild., Zus. 938.  
 Meteoriten : Unters. 1234 bis 1244; Allgemeines 1234; österreichisch-ungarische 1237; indische 1238; afrikanische 1238; amerikanische 1238.  
 Methyläther : Reibungscoefficient 46.  
 Methylalkohol : Brechungsvermögen 153; Bild. aus Ameisensäure 375.  
 Methylammonium : -Amalgam 232.  
 Methylbenzophenon : Bild., Eig., Verh. 536; Bild. 610.  
 Methylbrucinpentajodid : Eig. 769.  
 Methylbrucintrijodid : Eig. 769.  
 Methylbutylketon : Bild. 368.  
 Methylchinidintrijodid : Eig. 768.  
 Methylchinintrijodid : Eig. 767.  
 Methylchloracetol : Bild. 396.  
 Methylchlorid : vgl. Chlormethyl.  
 Methylcinchonidintrijodid : Eig. 768.  
 Methylcinchonintrijodid : Eig. 768.  
 Methyl diphenylamin : Bild., Eig., Verh. 707.  
 Methylenjodid : Darst. 376.  
 Methylenprotocatechualdehyd, Piperonal : Const., Verh. 624.  
 Methylenprotocatechusäure, Piperonylsäure : Darst. 623; Eig. 624.  
 Methylguanidin : Verh. gegen Monochloressigsäure 700.  
 Methylpentylketon : Bild., Eig., Verh. 369.  
 Methylphenylacetone : Darst., Eig., Oxydation 525.  
 Methylphenylschwefelsäure : Eig. 553.  
 Methylphosphin : Darst., Eig., Dampfdr., Verh., Salze 762.  
 Methylpropylketon : Bild., Eig. 367.  
 Methyl-Salicylsäure : Vork. 807.  
 Methylstrychnintrijodid : Eig. 768.  
 Mikroskopie : Photographiren mikroskopischer Präparate 1126; mikroskopische Unters. 1129, 1194.  
 Milch : Const. 851; Production 851; Mangangehalt 852; Prüf. 970; condensirte 1069; künstliche 1070; Lactometer 1107.  
 Milchsäure : aus Zucker durch Gährung 560; aus Zucker ohne Gährung 561; aus Aceton 562; synthetische Aethylenmilchsäure und Hydracrylsäure 563.  
 Milchsäure, Aethylen- : Eig. der synthetischen 563; Zink-Calciumdoppelsalz 564.  
 Milchsäure, Fleisch- : Const. 564, 566; fleischmilchs. Salze 564 bis 567; Oxydation 567.  
 Milchsäureäthyläther : Verh. 563.  
 Milchs. Eisen : Darst. 560.  
 Milchsucker : Verh. des Milchsuckers und des umgewandelten Milchsuckers gegen nascirenden Wasserstoff 790, 791, 792; Vork. 797; Verh. gegen Anilin 797.  
 Mineralchemie : Aufgaben 1128.  
 Mörtel : hydraulischer, vgl. Cement.  
 Molybdänsäure : Verh. gegen Phosphorchlorür 249; Best. 941; Scheid. von Phosphorsäure 942; Molybdänblau 1107.  
 Monäthylphosphin : Bild. 760; Eig., Verh., Salze 761.  
 Monallylin : Identität mit Glycerinäther 400.  
 Monoacetylmelliferon : Bild., Eig. 483.  
 Monobenzylharnstoff : Bild., Eig., Verh. 782.  
 Monobromacetnaphtalid : Bild., Eig., Verh. 718.  
 Monobrombenzoesäure : Bild., Eig. 604, 605.  
 Monobrombenzoesäureäther : Darst., Eig. 752.

- Monobrombenzol** : Verh. 660.  
**Monobrombenzoylchlorid** : Bild., Eig., Verh. 606.  
**Monobromcamphersäureanhydrid** : Darst., Eig., Verh. 640.  
**Monobromdiäthylprotocatechusäure** : Bild. 622.  
**Monobromdimethylprotocatechusäure** : Bild., Eig. 621.  
**Monobromessigsäure** : Bild. 838.  
**Monobromnaphthalin** : Bild., Eig. 718.  
**Monobromnaphtylamin** : Bild., Eig., Salze 718.  
**Monobromphtalsäure** : Darst. 682; Eig., Salze 633.  
**Monobromthymochinon** : Bild. 538; Eig., Verh. 539.  
**Monobromtoluol** : Darst., Siedep. 453, (1); Verh. gegen Natrium 453.  
**Monochloracetamid** : Darst., Eig., Quecksilberverb. 728.  
**Monochloraceton** : Bild., Eig. 580.  
**Monochloräther** : Bild., Eig. 385.  
**Monochloraldehyd** : Bild., Verh. 386.  
**Monochloraldehydalkoholat** : Bild. 887.  
**Monochlorbenzoesäure** : Verh. gegen schwefels. Silber 655.  
**Monochlorcitramalsäure** : Bild. 591; Darst., Eig., Krystallf., Salze 592; Verh. 593; Const. 593.  
**Monochlorcrotonamid** : Bild., Eig. 575.  
**Monochlorcrotonchlorid** : Bild., Eig., Dampfd. 575.  
**Monochlorcrotonsäure** : Darst., Eig., Verh. 574, 575.  
**Monochloressigsäure** : Zersetzungsverlauf wässriger Lösungen bei 100° 115; Verh. gegen schwefels. Silber 655.  
**Monochloressigsäurephenol** : Darst., Eig., Verh. 476.  
**Monochlormethylschweflign. Kalium** : Verh. gegen Aetzkali 660.  
**Monochlorpropylen** : Verh. 404.  
**Monochlorquartenylsäure** : Darst., Eig., Verh. 576.  
**Monochlortetacrylsäure** : Darst. 576; Identität 574; Eig., Salze 577; Äthyläther 578.  
**Monochlorvaleraldehyd** : Bild., Eig. 515.  
**Monoiodaceton** : Bild., Eig. 580.  
**Monomethylphosphoniumjodid** : Bild. 759.  
**Mononitroanthracen** : Verh. 489.  
**Mononitronaphthalin** : Verh. gegen Bromwasserstoff 485; Darst., Eig. 486.  
**Mononitroresorcin** : Bild. 726.  
**Monoxybenzoylsulfoharnstoff** : Darst. 732; Eig., Verh. 738.  
**Montebrasit** : 1170.  
**Monticellit** : Krystallf. 1146.  
**Monzonit** : Vork., Eig., Zus. 1158.  
**Morin** : Verh. 444.  
**Morphin** : essigs. 774; Verh. und Derivate 775; Best. im Opium 824, 825.  
**Morphium** : Best. 957.  
**Morphiumhydrocyanat** : Bild. 774.  
**Most** : Prüf. auf Zucker 966.  
**Muconsäure** : Verh. 597.  
**Murexid** : anomale Dispersion 156.  
**Muskatnussfett** : Schmelzp. und Erstp. 26.  
**Muskelgewebe** : Ernährung 851.  
**Mycoderma aceti** : Vork. 829.  
**Mykomelinsäure** : Bild., Eig. 740; Const. 741.  
**Mykrocymen** : Verh. 831.  
**Myristinsäure** : Vork. 807.  
**Nadorit** : Krystallf. 1143.  
**Nahrungsmittel** : Verfälschung 1076.  
**Naphtalin** : Verdampfung und Wiederverdichtung 38; Dampfspannung 38; Einw. von Königswasserdämpfen 357; Chlorderivate 485; opt. Verh. 487; Verh. 661; Const. 755; Eig. 756.  
**Naphtalindisulfosäure** : Bild. 662.  
**Naphtazarin** : Const. 489; Darst., Eig. 541.  
**Naphtoësäurealdehyd** : Darst., Eig. 521.  
**α-Naphtol** : Verh. 440; Anhydrid des Phtaleins des Naphtols 440; Anhydrid des Carboneins des Naphtols 440; saures Pyromellitheïn des Naphtols 441.  
**Naphtylamin** : Derivate 717.  
**α-Naphtylcarbonsäure** : Oxydation 649.  
**Narcotin** : Darst., Zus., Eig., Verb. 773; Verh. gegen Schwefels. 777; Best. im Opium 824, 825.  
**Nataloïn** : Verh. 811.  
**Natrium** : Spectrum 173, 174; Lösl. in Ammoniak 231; Bild. und Zus. eines Amalgams 333; Anw. als Zünder 1035.  
**Natriumsilicolat** : Bild., Eig. 498.  
**Natrolith** : Vork., Bild. 1159.  
**Natron** : Gefrieren der Lösungen 30; Neutralisationswärme 100, 101, 104, 105, 106; Scheid. von Kali 916; Best. neben Natriumcarbonat 918.

- Natronsalpeter : vgl. salpeters. Natron.  
 Natronsalze : Darst., Anw. 275.  
 Nephrit : Zus., Const. 1146.  
 Nickel : Condensation von Wasserstoff auf demselben 203; Verh. gegen Kohlenoxyd und gegen Kohlensäure 265; galvan. Abscheid. aus verschiedenen Salzen 307; Atomgew. 309; Erk. neben Kobalt 866; Scheid. von Kobalt 930, von Zink 930; Untersch. von Zink, Mangan, Kobalt 930; Vernickeln von Metallen 1005.  
 Nickeloxyd : Neutralisationswärme 101, 104.  
 Nickeloxydul : Verh. gegen Kohlenoxyd 265; Scheid. von Eisenoxyd 927.  
 Nickeloxydul-Ammoniak : Farbenwechsel 148.  
 Nicotin : physiologische Wirkung 823.  
 Niederschläge : Wärmeerscheinungen bei der Bild. von Niederschlägen 107; Auswaschen gallertiger 866.  
 Niobige Säure : Zus. 291.  
 Niobit : Zus. 1163.  
 Niobium : Verb., Darst. der Säure 287; Vork., Trennung von Ilmenium 287; Darst., Atomgew., Eig., Verb. 290; Sauerstoffverb. 291; Schwefelverb. 291; Chloride 291; Fluoride 292; Säuren 292.  
 Nioboxyd, blaues : Zus. 291.  
 Nioboxyd, braunes : Zus. 291.  
 Nioboxyd, grünes : Zus. 291.  
 Niobsäure : Zus. 291; Salze der Niobsäuren 292; Natronsalze 289; Verh. 321; Krystallf. 823.  
 $\alpha$ -Nitranilin : Verh. 708.  
 Nitranissäure : Verh. gegen Salpeterschwefelsäure 614.  
 Nitrile : Bild. 727.  
 Nitroäthyl : Bild., Eig. 426.  
 Nitroäthan : Verh. 375.  
 Nitroamidonaphtalin : Darst., Eig., Verh. 486.  
 Nitrobenzoesäure : Bildungswärme 81.  
 Nitrobenzol : Bildungswärme 81, 82; Bild. 239; Verh. 448, 661.  
 Nitrobenzolsulfosäure : Bild. 661; Darst., Eig., Salze 666.  
 Nitro- $\beta$ -Orthobromtoluolmetasulfosäure : Darst., Salze 674.  
 Nitro- $\beta$ -Parabromtoluolsulfosäure : Darst., Eig., Salze 676.  
 Nitrochlorphenole : Darst., Eig. 469.  
 Nitrochlorphenolsulfosäure : Bild., Salze 472.  
 Nitrococcussäure : Darst., Verh., Const. 1121.  
 Nitrodambonit : Bild., Eig. 800.  
 Nitrodambose : Bild., Eig. 801.  
 Nitrodibromtoluole : Bild., Eig. 449, 450.  
 Nitrodichlorphenol : Bild. 472.  
 Nitroglycerin : Bildungswärme 81, 82; Explosion 403; Explosionsproducte 870, 1033; Darst., Eig. 1031.  
 Nitroglycol : Darst., Eig. 393.  
 Nitromannit : Bildungswärme 81, 82.  
 Nitromesitylensulfosäure : Darst., Eig., Salze 677.  
 Nitronaphtalin : Bildungswärme 81; Verh. 448.  
 Nitroorthoacettoluid : Darst., Eig., Verh. 712.  
 Nitroorthobrommetajodtoluol : Bild., Eig. 451.  
 Nitroorthotoluidin : Darst., Eig., Verh. 712.  
 Nitropentan : Verh. 375.  
 Nitrophenol : Verh. 661.  
 Nitrophenolsulfosäure : Bild. 681.  
 Nitrophthalsäure : Darst., Eig., Salze 681; Aether, Verh. 682.  
 Nitroprussidberyllium : 359.  
 Nitrosalicylsäure : Verh. 614.  
 Nitrosodiäthylin : Verh. 695.  
 Nitrostärke : Bild.-Wärme 81.  
 Nitrotolylenchlorid : Bild., Eig. 455.  
 Nitrotoluol : Bild.-Wärme 82; Verh. 448; Bild., Eig. 712.  
 Nitrotribromtoluol : Bild., Eig. 451.  
 Nomenclatur : chem. 11.  
 Nonan : Bild., Eig. 428; Verh. 429.  
 Nonylchlorid : Darst., Eig. 429.  
 Nordlicht : Spectrum 169.  
 Norerde : Verh. 321, 322.  
 Octan : Bild., Eig., Verh. 428; normales : Bild., Siedep., sp. G. 369.  
 Octylalkohol : Darst. 420.  
 Octylen : Verh. 428.  
 Oelbildendes Gas : vgl. Aethylen.  
 Oele : Verh. gegen Schwefelsäure 802.  
 Oele, fette : sp. G., Ausdehnungscoefficient 1097.  
 Oel, trocknendes : für Firnisse 1099.  
 Oelsamen : Werthbest. 1097.  
 Oenanthylsäure : Bild. 369.  
 Oliben : Vork., Zus., Eig., mk 310.

- Oligoklas : Krystallf. 2; Vork. 1149, Zus. 1150; Vork. und Zus. 1151.
- Olivienöl : Verh. gegen Sonnenlicht, Schwefelsäure, Salpetersäure, Aetznatron 186; Prüfung 967.
- Olivinfels : Vork., Zus. 1203.
- Oolith : Stickstoffgehalt 287.
- Opal : Vork., Eig. 1140; Schlamm aus Opalgruben 1188.
- Ophit : Unters. 1206.
- Opiansäure : Verh. gegen Schwefelsäure 687; Const. 688.
- Opium : Zus. 771, 825; Prüfung 824, 957; Opiumessen und -rauchen 825.
- Opiumbasen : Darst. 772.
- Orehideen : Aschenunters. 812.
- Orcin : Verh. gegen Zinkstaub 480.
- O'Rileyit : Vork., Eig., Zus. 1182.
- Orsellin : anomale Dispersion 158.
- Orthoarsensäure : Neutralisationswärme 104.
- Orthobrombenzoesäure : Verh. gegen Phosphorsuperchlorid 608; Bild. 718.
- Orthobrommetajodtoluol : Bild., Eig. 450.
- Orthobromtoluol : Darst. 673, (2); Bild., Eig., Verh. 718.
- Orthobromtoluolsulfosäuren : Darst., Salze 674.
- Orthochlorbenzoesäure : Bild. 483.
- Orthoklas : Vork., Zus. 1150.
- Orthometadibromtoluol : Bild., Identität 449; Bild. 714.
- Orthomono-bromsulfobenzoesäure : Darst. 687; Salze 688; Verh. des Natriumsalzes gegen Phosphorsuperchlorid 111.
- Orthonitrodichlorphenol : Bild. 472; Eig., Verh. 474.
- Orthophosphorsäure : Neutralisationswärme 106.
- Orthosilicopropionäther : Bild. 498; Verh. 494.
- Orthosulfobenzoesäure : wahrscheinliche Bild. 669, (2).
- Orthotoluidin : Darst. 714.
- Orthotoluolsulfosäure : Darst., Salze, Chlorid, Amid 669.
- Oxalsäure : Neutralisationswärme 106; Elektrolyse 139; Bild. 888; Wiedergewinnung in den Krappfärbereien 1116, 1117.
- Oxalsäureäther : Verh. gegen Natriumamalgam 554.
- Oxals. Eisenoxyd : Farbenwechsel 147.
- Oxals. Kobaltoxyd-Ammoniak : anomale Dispersion 159.
- Oxals. Kobaltoxyd-Kali : anomale Dispersion 159.
- Oxals. Salze : Bild.-Wärme 111.
- Oxalursäure : Synthese 742.
- Oxalursäureäthyl : Bild., Eig., Verh. 744.
- Oxaminsäureäthyläther : Bild. 547.
- Oxyanthrachinon : Bild., Eig. 545; Verh., Baryumsalz 546.
- Oxyanthrachinonsulfosäure : Bild. 684; Darst., Salze 685.
- Oxybenzoesäure : Bild. 604, (6); Umwandl. in Protocatechusäure 620; Bild. 666.
- Oxycamphersäureanhydrid, Camphensäure : Bild., Eig., Salze, Aether, Chlorid, Verh. 641 bis 648.
- Oxycamphorsäure : Darst., Zus., Krystallf., Eig., Salze 647.
- Oxycannabin : Zus. 786.
- $\alpha$ -Oxychloräther, Chloraldehydalkoholat : Bild., Verh. 888; Verh. seines Condensationsproducts gegen Schwefelsäure 890.
- $\beta$ -Oxychloräther : Bild., Eig. 887, 888; Verh. gegen Schwefelsäure 890.
- Oxydation : Wärmeentwicklung bei der Oxydation des Magnesiums, Cadmiums, Indiums und Zinks 73; alternirende Oxydation und Reduction 197; Oxydation tertiärer Alkohole 874.
- Oxyde : Dichtigkeit der Elemente und ihrer Oxyde 57; Bild.-Wärme, Wärmeinhalt und Auflösungswärme einiger Oxyde 73 bis 76.
- Oxyisocaprylsäure : Verh. 424.
- Oxylepiden : Verh. 461.
- Oxypikrinsäure : Identität mit Trinitroresorcin 477.
- Oxypyroweinsäure : Bild., Eig., Silbersalz 658.
- Oxysulfazotina. Kali : Formel, Eig. 284.
- Oxythymochinon : Bild., Eig. 589; Verh. 540.
- Oxythymohydrochinon : Bild. 540.
- Oxythymol : 541.
- Ozokerit : Reinigung, Eig., Schmelzp. 1090.
- Ozon : Eig., Bild. 207.
- Palatinorange : 1113.
- Palladium : Legirung mit Blei 817;

- Condensation von Wasserstoff auf demselben 203.  
 Palladiumwasserstoff : Wärmeentwicklung bei der Bild. 203.  
 Palmöl : Anal. und Verfälschungen 870.  
 Panzerplatten : Darst. 1000.  
 Papaverin : Darst., Eig., Verh. 773, 776.  
 Papier : Fabrikation aus Strohstoff 1102; Leimen 1102; Färben mit Anilinfarben 1111; arsenhaltiges Briefpapier 1112.  
 Paraäsculetin : Verh. 801; Const. 802.  
 Parabrombenzoesäure : wahrscheinliche Bild. 606, 608.  
 Parabromnitrobenzol : Verh. 447.  
 $\beta$ -Parabromtoluolsulfosäure : Chlorid, Amid 675.  
 Paraffin : Verh. 426; Darst., Eig., Schmelzp., sp. G., Verh. 1091.  
 Paraffine, normale : Verh. 366; Zusammenstellung der bekannten nebst Siedep. 369.  
 Paragenesis der Mineralien 1192.  
 Paralbumin : Vork. 842.  
 Paraldehyd : Bild. 504, 505.  
 Parametatoluyldiamin : schwefels. Salz, Verh. 715.  
 Paramilchsäure : Bild. 799.  
 Paraorthotoluyldiamin : Darst., Eig., Salze, Verh. 715.  
 Paraoxybenzoesäure : Bild. 686.  
 Paraphenolsulfosäure : Darst., Salze 681.  
 Paraphenolsulfos. Anilin : Eig., Verh. 682.  
 Paraphosphorsäure: Neutralisationswärme 106.  
 Parasulfobenzoësäure : Bild., Eig., Salze 669; Bild. 686; Salze, Verh. 687.  
 Parvolin : Vork. 822.  
 Pechstein : mikroskop. Unters. 1152; Zus. 1205.  
 Penicillium : Bild. 831.  
 Pentachloräther : Bild., Eig. 389.  
 Pentachlororcin : Darst., Eig. 480.  
 Pentachlorphenol : Darst., Eig., Salze 469.  
 Pentan : Bild., Eig. 428.  
 Pentane, zwei isomere : Vork., Eig. 366.  
 Pepsin : Präparate 852.  
 Peptone : Bild. 839.  
 Perchloräthan : Derivate 895.  
 Perowskit : opt. Eig., Krystallf. 1163.  
 Persea gratissima : Unters. 814.  
 Persulfocyanäure : Verh. 365.  
 Perthioschwefelsäureanhydrid : Const. 212.  
 Petroleum : Beleuchtungsfähigkeit 175; Fluorescenz 177; Untera. der Petrole des Nieder-Rheins 1091, vom Pennsylvanien 1092; Eig. und Anw. von Petroleumnaphta 1092; Eig., Bild., Best. der Entzündungstemperatur und Entflammbarkeit 1093; Best. der Farbe 1094; Verh. gegen Sauerstoff 1095; Anw. der Petroleumnaphta zur Gasfabrikation 1095; Vork. 1188.  
 Pfeilgifte : 781.  
 Pflanzen : spektroskopische Untera. von grünen Blättern 178; Assimilations-thätigkeit im Licht 189; Aufnahme verschiedener Substanzen durch die Pflanzen 1067.  
 Pflanzenfaser: Conservirung von Holz 1101; Strohstoff 1102; Leimen des Papiers 1102; Untersch. der Gespinnstfasern 1103; vgl. Holz, Strohstoff, Papier, Baumwolle.  
 Phästin : Vork. 1146.  
 Phenakit : angeblicher 1146.  
 Phenakonsäure : Identität mit Fumar-säure 579.  
 Phenol, Phenylalkohol, Phenylsäure, Carbonsäure : Lösungswärme 84; therm. Verh. gegen Basen 85; Einw. von Königswasserdämpfen 857; Bild. 399, 401, 457, 807; Eig. 457, 468; Aether 458, 475; Reinigung 467; Wirk. des unreinen auf den Organismus 468; Verh. 468; Verh. gegen Benzylchlorid und Zink 468; Derivate 469; Erk. 949; Carbonsäureprüfung 950.  
 Phenole : Verh. gegen mehrbasische Säuren 438; Phenolfarbstoffe 438; Phtalein und Phtalin des Phenols : Darst., Eig. 439.  
 Phenolhydroxyle : Reaction in aromatischen stickstofffreien Verh. 951.  
 Phenyläthylensulfon : Bild., Eig. 394.  
 Phenylcarbaminsäurephenyläther : Bild., Eig., Verh. 363.  
 Phenylidocyanat : Darst., Eig. 361.  
 Phenylendiamin, neues : Darst., Eig., Salze 710.  
 Phenylnaphtylamin : Darst., Eig., Salz 719.  
 Phenylloxaminsäureäthyläther : Bild. 547.



- Phenyls. Salze, Phenate** : thermochem. Verh. 98.  
**Phenylschwefelsäure** : Identität mit Benzolsulfosäure 662.  
**Phillipsit** : Vork., Zus. 1159.  
**Phlogiston** : vgl. Wärme.  
**Phloroglucin** : Verh. 444.  
**Phosphat** : Lösl. in kohlensäurehaltigem Wasser 277; Zurückgehen der Phosphorsäure in Superphosphaten 281.  
**Phosphor** : allotropische Umwandl. 118; Spectrum 166, 170; Apparat zur Verbrennung 199; Absorptionsvermögen des rothen Phosphors 201; Werthigkeit 281; Umwandl. der allotropischen Zustände in einander 241; Verbrennung neben doppelt-chroms. Kali 241; Verh. gegen Ammoniak 242; Verh. gegen Terpentinöl 243; Best. im Roheisen 881; Erk. 895, im Brod 896; Best. im Roheisen, Stahl und Stabeisen 896; Darst. und Verh. der Phosphorbronze 988; im Eisen 1002; Darst., Anw. 1010.  
**Phosphorbasen** : 757.  
**Phosphorescenz** : vgl. Licht.  
**Phosphorige Säure** : Neutralisationswärme 106.  
**Phosphorit** : Vork., Bild., Zus. 1171; Zus. von Phosphoritsandstein und von Phosphoritconcretionen 1219.  
**Phosphoroxybromchlorid** : in fester Form 250.  
**Phosphoroxychlorid** : Dampfdichte 57; in fester Form 250; Const. 250; Verh. gegen Borchlorid 250, gegen Borsäureanhydrid 251.  
**Phosphorsäure** : Elektrolyse 189; Darst. 254; Bild. 888; Best. im Dünger 897, in Superphosphaten 908; Best. 906; Fällung durch Molybdänsäure 907; Titrirung mittels Uranlösung 908; Fällung der phosphors. Ammoniak-Magnesia 909; Untersch. von phosphors. und arsens. Ammoniak-Magnesia 910; Best. mittels Uran 941.  
**Phosphorsäureanhydrid** : Verh. gegen Borchlorid 251.  
**Phosphors. Kalk** : Lösl. verschiedener in der Agricultur gebräuchlicher Calciumphosphate in kohlensäurehaltigem Wasser 277; Verh. gegen schweflige Säure 278.  
**Phosphors. Kalk, dreibasisch-, Tricalciumphosphat** : Verh. gegen schweflige Säure 279.  
**Phosphors. Kalk, einbasisch-, Monocalciumphosphat** : Zers. 281.  
**Phosphors. Kalk, zweibasisch-, Dicalciumphosphat** : Verh. gegen schweflige Säure 280.  
**Phosphors. Kupfer** : Verh. gegen schweflige Säure 280.  
**Phosphors. Magnesia, basische und neutrale** : Verh. gegen schweflige Säure 280.  
**Phosphors. Mangan, basisches und neutrales** : Verh. gegen schweflige Säure 280.  
**Phosphors. Natron,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$**  : Energiedifferenz bei verschiedenem Gehalt an Krystallwasser 118.  
**Phosphors. Natron, dreibasisch-, Trinatriumphosphat** : Verh. gegen schweflige Säure 280.  
**Phosphors. Silber, dreibasisch-** : Umwandl. in metaphosphors. Silber 254.  
**Phosphors. Titan-Natrium** : Bild., Zus., Eig. 324.  
**Phosphors. Uranium** : Verh. gegen schweflige Säure 280.  
**Phosphors. Zinn-Natrium** : Bild., Zus., Eig. 324.  
**Phosphorsulfobromid** : Eig., Verh. 253.  
**Phosphorsulfochlorid** : Darst., Eig. 253.  
**Phosphorwasserstoff** : Nachweis der Zus. 197; Verh. gegen Jodäthyl 757.  
**Phosphorwasserstoffgas, nichtentzündliches** : Bild., Darst., Eig. 244.  
**Photographie** : Färbung trüber Medien durch die sog. farbige Photographie 183; Anw. von Eiweiß- und Tanninschichten 184; Gefäße für Silberlösungen 1122; Zerstörung von Photographieen 1122; Collodumpapier 1123; Beschleunigung der Exposition 1123; Sensibilisatoren 1124; unsichtbare Bilder 1124; Photographiren mikroskopischer Präparate 1126; Copiren auf photographischem Wege 1126; Verstärkung von Kohlebildern 1126; Lichtempfindlichkeit des Kautschuks 1126; Erzeugung von Bildern durch Quecksilberdämpfe 1127.  
**Phtalein** : des Phenols 439; Anhydrid des Phtaleins des Naphtols 440, des Resorcins 441, des Pyrogallols 442.  
**Phtalin** : des Phenols 439, des Resorcins 441.  
**Phtalsäure** : Elektrolyse 681; Derivate 681.



- Phylloxanthin : Verh. gegen Licht 188.  
 Picolin : Bild. 701; Verh. gegen übermangans. Kali 754; Const. 755; Vork. 822.  
 Picolinbasen : 754; Vork. 822; physiologische Wirkung 828.  
 Pikramid : Bild. 748.  
 Pikrinsäure, dreifach-nitriertes Phenol : therm. Verh. gegen Basen 86; Lösungswärme 86; Bild. 614, 811.  
 Pikrinsäureäther : Verh. 748.  
 Pikrins. Kali : Explosionsproducte 870, 1088.  
 Pikrotoxin : Verh. 814.  
 Pinakolin : Bild. 428.  
 Pinakon : Verh. gegen Jodwasserstoff 422.  
 Piperidin : Verh. 786, 787; Verb. 787, 788.  
 Piperintrijodid : Darst., Eig. 769.  
 Piperonylsäure, Methylenprotocatechusäure : Darst. 623; Eig. 624.  
 Pitticit : Zus. 1174.  
 Plagioklas : Krystallf. 2; Zus. 1200.  
 Platin : Legirung mit Blei 316; Schmelzbarkeit 846.  
 Platinbasen : Unters. 350.  
 Platincyanbaryum : Einw. auf Thalliumcarbonat 318.  
 Platincyankalium : Einw. auf Thalliumcarbonat : 317.  
 Platinoxidammoniak : Bild. und Eig. der Verb. 351.  
 Platinoxidulammoniak : Bild. und Eig. der Verb. 351.  
 Platodiamin : Salze 353; Zus. 354.  
 Platomonodiamin : Zus. 354.  
 Platosamin : Nitrit 352.  
 Platosemidiamin : Nitrit 353; Doppelsalze 353; Zus. 354.  
 Plumbocalcit : Vork., Zus. 1176.  
 Polarisationsinstrument : 5.  
 Polykras : Zus. 1165.  
 Pomeranzenschalenöl : Zus., Oxydationsproducte 806.  
 Porphyroide : 1199.  
 Potasche : Darst., Anw. 274.  
 Prehnitsäure : Darst., Eig., Zus., Methyläther, Verh. 650, 651.  
 Prehnomalsäure : Darst. 650; Eig., Zus., Silbersalz 651.  
 Preiselbeeren : Zus. 812.  
 Propargyläther : Darst. 409, 410; Erk. 409; Verh., Eig., Siedep., Dampfd. 410; Silberverb. 410; Kupferverb. 411.  
 Propionamid : Bild., Eig., Verb. 730.  
 Propionanilid : Bild., Eig. 730.  
 Propionsäure : Bild. 554; Siedep., sp. G., Verh., Salze 555; Bild. 856.  
 Propionsäureäthyläther : Darst., Eig., sp. G. 382; Darst. 557.  
 Propions. Ammoniak : Eig. 557; Verh. des neutralen, Eig. des sauren 730.  
 Propylal : 588.  
 Propylaldehyd : Bild. 399; wahrscheinl. Bild. 401.  
 Propylalkohol : Reindarst. 397.  
 Propylchlorid : vgl. Chlorpropyl.  
 Propylen : Verb. 396, 397, 404.  
 Propylenbromid : Bild., Eig. 397.  
 Propylenchlorbromüre : Identität 404.  
 Propylenchlorhydrin : Verh. gegen Jodphosphor 405.  
 Propylenchlorid : Bild. 396.  
 Propylendinitrin : Bild., Eig. 404.  
 Propylenmonochlorhydrin : Verh. 404.  
 Propylenoxyd : Verh. 404.  
 Propylensulfosäuren : Darst. von Salzen 404.  
 Propylmethyleton : Bild., Eig., Verh. 532.  
 Proteinstoffe : Einw. von Brom 836.  
 Protocatechualdehyd : Bild. 624.  
 Protocatechusäure : Darst. aus Oxybenzoesäure 619; Verh., Const. 620; Bild. 687.  
 Protopin : Darst. 773; Eig. 774.  
 Pseudoheptylalkohol : Bild., Eig. 425; Const. 426.  
 Pseudoheptylbromid : Bild., Eig. 425.  
 Pseudoheptylen : Darst., Eig. 424; Const. 426.  
 Pseudoheptyljodid : Bild., Eig. 425; Const. 426.  
 Pseudomorphosen : 1190.  
 Pseudotoluidin : Verh. 733.  
 Pucherit : Vork., Eig., Krystallf., Zus., Bild. 1168.  
 Purpureokobaltsalze : Zus., Eig. 309, 311.  
 Purpurin : Verh. 490; Verh. der Kalk- und Barytverb., Const. 1116.  
 Pyridin : Const. 755; Vork. 822; Bild. 823.  
 Pyridinbasen : Vork. 822; physiologische Wirkung 823.  
 Pyrite : Best. des Schwefels 878.  
 Pyrochlor : Vork., Zus. 1164, 1165.  
 Pyrogallol : Verh. 442; Phtalein des Pyrogallols 442.  
 Pyromellitheln : saures Pyromellitheln des Naphtols 441.

Pyromorphit : Eig., Zus. 1170.  
 Pyrophosphorsäure : Const. 252.  
 Pyrophosphorsäurechlorid : Bild., Eig.,  
 Verh. 251.  
 $\beta$ -Pyroschleimsäure : Darst., Eig., Sil-  
 bersalz 594.  
 Pyrosulfurylchlorid : Verh. gegen Phos-  
 phorchlorür 248.  
 Pyroxylin : vgl. Schießbaumwolle.  
 Pyrrhit : Eig. 1189.  
 Pyrrol : Const. 755.  
 Pyrrolbasen : wahrscheinl. Vork. 823.

Quantivalenz : vgl. Werthigkeit.  
 Quartenylsäure : Bild., Eig., Verh. 576.  
 Quarz : Diamagnetismus 144; schwarze  
 Bergkrystalle 144; Beleuchtungsfähig-  
 keit 175; Krystallf., Vork. 1138;  
 Färbung der Rauchtöpfe 1189; Vork.,  
 Eig. 1140; Pseudom. 1190.  
 Quarzporphyr : Zus. 1202.  
 Quecksilber : Diffusion und Spannung  
 der Dämpfe 50; Erhitzen durch den  
 galvan. Strom 199; Legirung mit  
 Blei 816; Amalgame 883; Anw. 1127.  
 Quecksilberoxyd : Neutralisationswärme  
 102, 104; Farbenwechsel 147.  
 Quecksilberoxyd, rothes : Krystallf. 834.  
 Quintane : Darst.-Versuche 418.

Ralstonit : Vork., Krystallf., Zus., Eig.  
 1186.  
 Rammelsbergit : Vork., Eig., Zus. 1188.  
 Rauch : optische Eig. 176.  
 Rauchtöpfe : Krystallf. 1148; Färbung  
 1139.  
 Reagens : Schwefelnatrium als Löthrohr-  
 reagens 862.  
 Reduction : alternirende Oxydation und  
 Reduction 197.  
 Regianin : Vork., Eig. 813; Verh. 814.  
 Regiansäure : Bild., Eig., Salze 814.  
 Reis : Anw. 1076.  
 Reiset's Platinbasen : Verh., Verb. 351;  
 Zus. 352.  
 Resorcin : Verh. 441, gegen Chlor 477;  
 Phtalein und Phtalin des Resorcins  
 441; Succinein u. Carbonein desselben  
 442; Azoverb. desselben 723.  
 Rhodanammonium : Gefrieren der Lö-  
 sungen 38.  
 Rhodankalium : Gefrieren der Lösungen  
 35.

Rhyolith : Vork. 1207.  
 Ricinusöl : Drehungsvermögen 192.  
 Rindertalg : Schmelzp. und Erstp. 26.  
 Roheisen : vgl. Gufseisen.  
 Rosanilin : Farbenwechsel 148; graphi-  
 sche Formel 717.  
 Roseokobaltiakjodosulfat : Derivate 810.  
 Roseokobaltiakverb. : Bild. 811.  
 Rosolsäure : Reindarst., Eig., Verh. 1120.  
 Rothholz : anomale Dispersion 158.  
 Rothkupferers : Krystallf. 1141; Neu-  
 bild. 1142.  
 Rothornit : Vork., Eig., Zus. 1187.  
 Rubidin : Vork. 822.  
 Rubidium : Lösl. in Ammoniak 282.  
 Rüben : Zus. 1077.  
 Ruficoccin : Darst., Zus., Const. 1122.  
 Rufigallussäure : Bild. 629; Verh., Const.  
 630.  
 Rutil : Vork., Eig. 1141.  
 Rutinsäure, Caprinsäure : Vork. 808.

Säuren : Wärmeerscheinungen bei der  
 Verb. von Alkohol-Säuren mit Basen  
 87; Wärmeentwicklungen bei der re-  
 ciproken Einw. der Säuren auf die  
 Salze 89; Neutralisationswärmen 90;  
 Wärmeentwicklung bei durch starke  
 Säuren gebildeten Ammoniaksalzen  
 88, bei durch schwache Säuren ge-  
 bildeten Ammoniaksalzen 91; Begriffs-  
 best. von starken und von schwachen  
 Säuren 94; neue Synthese 431; Sä-  
 ren der Fettreihe 546; Monochloride  
 zweibasischer Säuren 546.

Salant : Vork., Zus. 1185.  
 Salicylaldehyd : Verh. 614.  
 Salicylid : Bild., Eig. 614.  
 Salicylsäure : Verh. gegen Phosphor-  
 oxychlorid 613; Verh. gegen Phos-  
 phorsuperbromid 614.  
 Salmiak : Krystallf., Herkunft 1184.  
 Salpeter : Prüf. 894; Verh. und Anw.  
 1028.  
 Salpetersäure : therm. Verh. 81; Neu-  
 tralisationswärme 106; Elektrolyse  
 188; Vork. und Bild. 205, 286; Chlo-  
 rid, Bromid, Cyanid 288; Zers. durch  
 Wärme 239; Best. im Regenwasser  
 878; Erk. 893; Best. 894.  
 Salpetersäureäther : Bild. 875.  
 Salpetersäureäthyläther : Erstarrungs-  
 versuch 877.  
 Salpetersäurecetyläther : Bild., Eig. 426.

- Salpeters. Aethyl : Bildungswärme 81.  
 Salpeters. Ammoniak : Gefrieren der Lösungen 32, 33.  
 Salpeters. Bleioxyd : Gefrieren der Lösungen 33.  
 Salpeters. Cadmiumoxyd : Gefrieren der Lösungen 34.  
 Salpeters. Campher : Darst. 522; Eig., Verh. 523.  
 Salpeters. Eisenoxyd, anderthalb- : Farbenwechsel 148, 149.  
 Salpeters. Kali : Gefrieren der Lösungen 30, 33.  
 Salpeters. Kupferoxyd : Gefrieren der Lösungen 34; Elektrolyse 140.  
 Salpeters. Magnesia : Gefrieren der Lösungen 34.  
 Salpeters. Manganoxydul : Gefrieren der Lösungen 34.  
 Salpeters. Natron : Gefrieren der Lösungen 30, 32, 33; Isomorph. mit kohlena. Kalk 275.  
 Salpeters. Nickelammoniak : Verh. gegen den galvan. Strom 307.  
 Salpeters. Nickeloxydul : Gefrieren der Lösungen 34; Farbenwechsel 148.  
 Salpeters. Purpureokobalt : Formel 309.  
 Salpeters. Silberoxyd : Gefrieren der Lösungen 33; Const. 338.  
 Salpeters. Strontian : Gefrieren der Lösungen 34.  
 Salpeters. Thonerde : Darst., Eig. 285.  
 Salpeters. Uranoxyd : Fluorescenz 177.  
 Salpeters. Wismuth : Anw. zur Einäscherung 863.  
 Salpeters. Zinkoxyd : Gefrieren der Lösungen 34.  
 Salpetrige Säure : Vork. und Bild. 205; Vork. 236; Darst., Eig. 237; Best. im Regenwasser 878; Reactionen 891; Best. in der Schwefelsäure 891; Wiedergewinnung in Schwefelsäurefabriken 1011; Vork. im Boden 1063.  
 Salpetrigsäureäther : Const. 375.  
 Salpetrige. Aminbasen : daraus entstehende Alkohole 370.  
 Salpetrige. Platinoxydalkali : Additionsproducte 347.  
 Salpetrige Platosamin : Verh. 352.  
 Salpetrige. Silber : Zers. 343.  
 Salze : Const. 12; Gefrierpunkt und Dichtigkeitsmaximum von Salzlösungen 26 bis 35; Darst. übersättigter Salzlösungen 35; Contraction beim Lösen von Salzen 36; Zustand der Metallsalze in Lösungen 37; Dichtigkeit von Salzlösungen 58; Wärmeentwicklung bei der reciproken Einw. der Säuren auf die Salze, der Basen auf die Salze 89, der Salze auf einander 90, 95; Thermoneutralität 95; Elektrizitätsentwicklung beim Lösen von Salzen 123; Elektrolyse gemischter Salzlösungen 140.  
 Salzsäure : vgl. Chlorwasserstoff.  
 Sandbergerit : Zus. 1137.  
 Sandelholz : anomale Dispersion 158.  
 Sandstein : Stickstoffgehalt des grünen 237; sogenannter krystallisirter 1175; Vork., Zus. 1216; Zus. von Phosphoritsandstein 1219.  
 Santorin : 1194.  
 Sapanholz : Verh. des Extracts 479.  
 Saphir : Krystallf. 1141.  
 Sarkin : Const. 727; Bild., Verh. 346.  
 Sarkosin : Bild. 786.  
 Sauerstoff : Reibungscoefficient 45; Affinität zum Wasserstoff 72; Wärmeentwicklung bei der Verbindung mit Magnesium, Cadmium, Indium, Zink 73; Explosion einer Mischung von Sauerstoff und Leuchtgas 196; Veranschaulichung des ungeänderten Volums bei Umwandl. in Kohlensäure 198; Darst. aus Luft 205, 1006; aus chlora. Kali 206; Verh. mit Halogenen 225, 229; Darst. 1010.  
 Scapolith : umfasst Ersbyit 1152.  
 Scheelit : Krystallf., Bild. 1169.  
 Schiefer : Bild. der krystallinischen 1195; Zus. 1195 bis 1199.  
 Schieferthon : Zus. 1216.  
 Schießbaumwolle, Pyroxilin : Bildungswärme 81, 82; Reindarst. 1029; Verh. 1030; Darst. von comprimierter 1030.  
 Schilfglaserz : Krystallf. 1137.  
 Schlacken : Zus. 994.  
 Schlamm aus Opalgruben : Zus. 1183.  
 Schleimsäure : Verh. 596; Bild. 790.  
 Schlippe'sches Salz : Bild. 325.  
 Schmelzen : Best. des Schmelzp. organischer Körper 24; Best. der Schmelz- und Erstarrungstemperatur bei den Fetten 25; Umsetzung von lebendiger Kraft in Schmelzwärme 62.  
 Schmierseife : Prüfung 952.  
 Schwefel : Krystallite 3; Spectrum 165, 170; optische Eig. 176; Krystallite 202; Vork. im Leuchtgas 207; Einw. auf Vierfach-Chlorkohlenstoff 259;

Best. in Pyriten 878, im Roheisen 880, in Steinkohlen und Koks 882, im Thonerdeultramarin 884; Erk. im Leuchtgas 884; Gewinnung 980; Darst. aus den Sodarückständen 1015.  
 Schwefeläthyl, einfach- : Verh. 390.  
 Schwefeläthyl, einfach- und zweifach- : Bild., Eig. 390.  
 Schwefelantimon : Farbenwechsel 146; Verunreinigung 326; Fällung 940.  
 Schwefelantimonschwefelnatrium : Verb. mit unterschwefl. Natron 326.  
 Schwefelarsen, dreifach-, Auripigment : Farbenwechsel 147; zweibasische und mehrbasische Salze 254; dreifachsaure Salze 255.  
 Schwefelarsen, zweifach-, Realgar : Farbenwechsel 147.  
 Schwefelarsen : Sulfide des Arsens und Verb. derselben 254; Umwandl. von Arsensulfür in Arsenchlorür 255.  
 Schwefelbaryum : Darst. 1017.  
 Schwefelbenzoesäure : Identität mit Benzoschwefelsäure 686.  
 Schwefelbenzoyl : Bild. 601.  
 Schwefelcadmium : Anw. 1027.  
 Schwefelcyanallyl, Senföl : Vork. 408.  
 Schwefelcyanberyllium : Eig. 359.  
 Schwefelcyanquecksilber : Doppelsalze 363.  
 Schwefeleisen, einfach- : Stellung in der Volta'schen Spannungsreihe 122.  
 Schwefelgold : Stellung in der Volta'schen Spannungsreihe 122.  
 Schwefelkalium, Kaliumpentasulfid, perthioschwefels. Kali : Eig., Verh. 210; Const. 212.  
 Schwefelkies : Stellung in der Volta'schen Spannungsreihe 122; Arsengehalt der zur Schwefelsäurefabrikation benutzten Kiese 1014.  
 Schwefelkohlenstoff : Brechungsvermögen 153; Fluorescenz 176; in starrer Form 260; Lösl. in Wasser 262; Verh. gegen Kalkhydrat 263; Lösl. in Alkohol 263; Anw. in der Technik 1016.  
 Schwefelmetalle : elektrische Spannungsreihe 122; elektrisches Leitungsvermögen 123; als negative Pole einer Batterie 123.  
 Schwefelnatrium : als Löthrohrreagens 362.  
 Schwefelniob : Zus. 291.  
 Schwefelplatin : Stellung in der Volta'schen Spannungsreihe 122.

Schwefelquecksilber, halb- : Stellung in der Volta'schen Spannungsreihe 122.  
 Schwefelquecksilber, Zinnober : Farbenwechsel 147, 148; Darst. 1027.  
 Schwefelsäure : Neutralisationswärme 100, 106; Elektrolyse 139; Const. 212; Einw. von Natrium- oder Zinkamalgam 215; Darst. 981; Fabrikation 1010; Wanderung des Arsengehalts der zur Schwefelsäurefabrikation benutzten Kiese 1014.  
 Schwefelsäureanhydrid : Const. 212; Verh. gegen Schwefelsäure 217, gegen Chloride 219, gegen Selen, Tellur und Jod 219; Verh. gegen conc. Salpetersäure 220; Verh. gegen Borsäure 256.  
 Schwefels. Ammoniak : Gefrieren der Lösungen 30, 34.  
 Schwefels. Ammoniakmagnesia : Krystallwassergehalt 299.  
 Schwefels. Antimonoxyd, neutrales : Darst., Eig. 328.  
 Schwefels. Cadmiumoxyd-Ammon : Gefrieren der Lösungen 35.  
 Schwefels. Chinin : optische Eig. 176.  
 Schwefels. Chromoxyd : Dissociation von Lösungen 114.  
 Schwefels. Chromoxyd-Kali : Dissociation von Lösungen 114.  
 Schwefels. Eisenoxyd : Dissociation von Lösungen 114.  
 Schwefels. Eisenoxyd, anderthalb- : Farbenwechsel 148.  
 Schwefels. Eisenoxyd-Ammoniak : Dissociation von Lösungen 114.  
 Schwefels. Eisenoxyd-Kali : Dissociation von Lösungen 114.  
 Schwefels. Eisenoxydul : Gefrieren der Lösungen 30.  
 Schwefels. Eisenoxydulammoniak : Krystallwassergehalt 299.  
 Schwefels. Eisenoxydulkali : Krystallwassergehalt 299.  
 Schwefels. Kali : Gefrieren der Lösungen 30; Const. 212.  
 Schwefels. Kalk : Vork. 1185.  
 Schwefels. Kupferoxyd : Gefrieren der Lösungen 30, 35; Elektrolyse 140, 141; Farbenwechsel 148.  
 Schwefels. Kupferoxydammoniak : Krystallwassergehalt 299.  
 Schwefels. Magnesia : Gefrieren von Lösungen 30, 34; Darst. übersättigter Lösungen 36; Vork. 1185.

- Schwefels. Manganoxydul : Gefrieren der Lösungen 35.
- Schwefels. Manganoxydul-Ammon : Gefrieren der Lösungen 35.
- Schwefels. Molybdän : Bild., Eig. 333.
- Schwefels. Natron : Gefrieren der Lösungen 32; Darst. übersättigter Lösungen 35.
- Schwefels. Nickel : Verh. gegen den galvan. Strom 307.
- Schwefels. Nickelammoniak : Verh. gegen den galvan. Strom 307, 308.
- Schwefels. Nickelkali : Verh. gegen den galvan. Strom 308.
- Schwefels. Nickeloxydul : Gefrieren der Lösungen 34; Farbenwechsel 148.
- Schwefels. Quecksilberoxyd, drittel- : Farbenwechsel 148.
- Schwefels. Silber : Verh. 654, 655.
- Schwefels. Thonerde-Kali : Dissociation von Lösungen 114.
- Schwefels. Uranyl, neutrales und saures : Bild., Eig. 332.
- Schwefels. Wismuthoxyd, neutrales : Darst., Eig. 329.
- Schwefels. Wismuthoxyd, basisches : Darst., Eig. 330.
- Schwefels. Wismuthoxyd, saures : Bild., Zus., Eig. 330.
- Schwefels. Zinkoxyd : Gefrieren der Lösungen 30, 34; Elektrolyse 140.
- Schwefelselen : Darst., Eig. 221.
- Schwefelsilber, Silbersulfid : Stellung in der Volta'schen Spannungsreihe 122; Const. 338; Bild. 344.
- Schwefelstickstoffsäuren : Bild. 232; Darst. 233.
- Schwefelwasserstoff : Reibungscoefficient 45; Neutralisationswärme 106; Zers.-Temperatur 208; Basicität 209; Entwicklung in Laboratorien 209; Arsengehalt 209; Bild. 221; Best. neben Kohlensäure 885.
- Schwefelzink : Einw. von Jod 212.
- Schwefelzinn, zweifach-, Mussivgold : Stellung in der Volta'schen Spannungsreihe 122; Farbenwechsel 147, 148.
- Schweflige Säure : Reibungscoefficient 45; Ausdehnung und Zusammendrückbarkeit 55; Neutralisationswärme 106; Einw. auf Metalle 214; Anw. 1082.
- Schwefligsäureanhydrid : Verh. gegen Phosphorchlorür 247.
- Schwefligs. Bromnatrium : Bild., Eig., 514.
- Schwefligs. Indiumoxyd : Darst., Zus., Eig. 314.
- Schwefligs. Kali, saures : Zers. 274.
- Schwefligs. Kupfer : Zus. 315; Zus. von Doppelsalzen 315.
- Schwefligs. Platodiamin : Zus. 353.
- Schwefligs. Platosamin : Bild., Zus. 353.
- Schwefligs. Silber : Doppelsalze 344.
- Schweizerit : Pseudom. 1190.
- Schwerspath : Krystallf. 1179.
- Seide : Verh. gegen Alkalien 857, 858; Untersch. von Wolle 1103; Schwarzfärben und Beschweren 1104.
- Seidenraupenkrankheit : Ursachen 817.
- Seife : Färben mit Schwefelcadmium 1027.
- Selen : Brechung und Dispersion 151; Spectrum 166, 170; Verh. gegen Schwefelsäureanhydrid 219; Verh. 222.
- Selenige Säure : Neutralisationswärme 106.
- Selensäure : Neutralisationswärme 106.
- Selenvaleraldehyd : Darst., Eig., Dampfd.-Verh. 516.
- Selenvaleraldin : Bild. 517.
- Senföhl : Vork. 408.
- Sennesblätter : Bestandth. 820.
- Sericinsäure : Bild., Zus., Eig., Salze 857.
- Sericit : Vork., Zus. 1160.
- Serpentin : Zus. 1156, 1205.
- Sieden : Sieden und Condensiren 39; Siedep. von Flüssigkeitsmischungen 39.
- Silber : Spectrum 174; chem. und mechan. Einw. des Lichts auf die Haloidsalze 181; Bild. der Krystalle 335; Brüchigkeit 335; Atomgewicht und Werthigkeit 337; Wiederherstellung aus Silberlösungen 341; Reduction 345; Mehrwerthigkeit 411; Prüf. 943; Scheid. von Gold 977; Zugutmachen der chilesischen Silbererze 978; Extraction aus geschwefelten und arsenschwefligen Blei- und Kupfererzen 979; Gewinnung 982, 986; Versilbern von Metallröhren 1005; Glasversilberung 1058.
- Silberglanz : Krystallf. 1136.
- Silberjodürnitrat : Darst., 337; Const. 338.
- Silberkies : Krystallf., Eig., Zus. 1136.

Silberoxyd : Neutralisationswärme 102, 104; Const. 388; alkalische Reaction 388.

Silberoxydul : Const. 388.

Silicate : Best. der Alkalien 914.

Silicium : Spectrum der Haloidverb. 166, 169; Verh. gegen Kohlenoxyd 266; scheinbare Verflüchtigung 268; Best. im Gußeisen und Stahl 914; im Eisen 1002.

Siliciumäthyl : Bild., Siedep. 493.

Siliciumäthyltrichlorid : Bild. 494.

Siliciumchloride : 270.

Siliciumdiäthyläther : Bild. 493; Eig., Verh. 494.

Siliciumdiäthylchloräthin : Bild., Eig. 495.

Siliciumdiäthylchlorid : Bild., Eig. 495.

Siliciumdiäthylketon : Bild., Eig., Verh. 495.

Siliciumdiäthylketonäther : Bild. 493; Eig., Verh. 494.

Siliciumdiäthyloxyd : Bild., Eig., Verh. 495.

Siliciumoxychloride : 273.

Siliciumsesquioxidhydrat : Bild., Eig. 271.

Siliciumteträthyl : Eig. 500.

Siliciumtriäthylbromür : Bild., Eig., 500.

Siliciumtriäthylchlorid : Bild., Eig., Verh. 496.

Siliciumtriäthyloxyd : Bild. 497; Eig. 499.

Silicoborocalcit : Vork. 1179.

Silicoheptyläthyläther : Bild. 498; Eig., Verh. 496.

Silicoheptylbromür : Bild., Eig. 500.

Silicoheptylchlorid : Bild., Eig., Verh. 496.

Silicoheptylessigäther : Bild., Verh. 497; Eig. 499.

Silicoheptylhydrür : Bild. 498; Eig., Verh. 500.

Silicoheptylkohlens. Natrium : Bild., Eig. 498.

Silicoheptyloxyd : Bild. 497; Eig. 499.

Silicoheptyloxydhydrat : Bild., Eig., Verh. 497.

Silicopropionsäure : Bild. 494.

Silicopropiontrichlorid : Bild. 494.

Simonyit : Vork., Zus. 1181; Krystallf., Verh. 1182.

Skolezit : Vork., Eig., Zus. 1157.

Soda : Arsengehalt der Producte von Sodafabriken 1015; Schwefel aus den Sodarückständen 1015.

Sodalith : vermeintlicher 1153.

Sonne : tellurische Linien des Sonnenspectrums 168; Spectrum der Corona 168.

Sorbin, Sorbit : Darst., Bild., Nichtvork. 799.

Spatheisenstein : Verh. gegen Kohlenoxyd und gegen Kohlensäure 267.

Spectrum : vgl. Licht.

Sphen : Vork., Krystallf. 1160.

Spiritus : „Vorlauf“ bei der Fabrikation 503.

Stabeisen, Schmiedeeisen : Anw. 1000; verbranntes 1001; Einfluss der mechan. Behandlung, eines Gehalts an Phosphor, Silicium, Wolfram 1002; Kupfergehalt 1002; Einw. der Kälte 1003.

Stärke : Veranschaulichung der Einw. von Schwefelsäure 201; Bau des Stärkemehls 789; Verh. gegen Jod u. Gerbsäure 789; Anw. 1104.

Stärkesyrup : Darst. 1076.

Stärkezucker : Darst. 1076.

Staffelit : Zus. 1172.

Stahl : Best. des Siliciums 914; Anw. des Eisenmangans bei der Fabrikation 995; Darst. aus Roheisen 999; Anw. 1000; Einw. der Kälte 1003.

Stannäthylphenylchlorid : Darst., Eig. 503.

Stannäthylchlorid : Bild. 503.

Stannteträthyl : Verh. 501.

Stanntriäthyl : Verh. 501.

Stanntriäthylphenyl : Darst., Eig., Verh. 502.

Stassfurtit : 1178.

Staub : optische Eig. 176.

Stauroskop : 5.

Stearin : Veranschaulichung der Kohlensäurebildung beim Verbrennen 197.

Stearinsäure : Darst. 1078.

Steinkohle : Anal. der darin enthaltenen Gase 258; Best. des Schwefels 882; Verbrennungswärme 1087.

Steinkohlentheer : Kresole desselben 479.

Steinkohlentheeröl Producte vom Siedep. 161 bis 169° 454.

Steinsalz : Belichtungsfähigkeit 175; künstl. Bild. 274; Krystallf., Zus., Eig., Vork. 1184.

Stickoxyd : Reibungscoefficient 45; Salze 285.



- Stickoxydul : Reibungscoëfficient 45.  
 Stickstoff : Reibungscoëfficient 45; Erkaltung und Wärmeleitung 67; Affinität zum Wasserstoff 72; Werthigkeit 231; Ungenauigkeit der Stickstoffbest. im Fleisch nach der Will-Varrentrapp'schen Methode 847; Stickstoffgehalt des Fleisches 848; Ausscheidung im Thierkörper 848; Best. stickstoffhaltiger Substanzen im Wasser 877; Best. des Stickstoffs der Düngmittel 891; Best. mit Natronkalk 944.  
 Stickstoffdioxyd : Apparat zur Anal. 199.  
 Stickstoffeisen : Vork. 1221.  
 Stickstoffmonoxyd : Apparat zur Anal. 199.  
 Stilben : vermeintliches 451, (5); Verh. gegen Bromwasserstoff 460; Verh., Const. 519.  
 Stilbenalkohol : Darst., Eig., Essigäther 466; Verh. 467.  
 Stroh : Darst. und Anw. von Strohstoff in der Papierfabrikation 1102.  
 Strontian : Neutralisationswärme 101, 104.  
 Strychnin : Zus. des Kobaltocyanids 809; Beständigkeit 781; Nichtexistenz des blaus. 782; Verh. gegen salzs. Aethylenoxyd 782; Verh. gegen Monochloressigsäure 783; Nachweis 964.  
 Strychninoxäthylchlorid : Bild., Zus., Verh. 782; Const. 783.  
 Strychninoxäthylhydrat : Bild., Zus., Eig. 783.  
 Strychninoxäthylnitrat : Bild., Zus., Eig. 783.  
 Strychninoxäthylsulfat : Bild., Zus., Eig. 783.  
 Strychnintriiodid : Eig. 768.  
 Styphninsäure : Identität mit Trinitroresorcin 477.  
 Styrol : Synthese 455.  
 Sulfaldehyd : Verb. mit Aldehyd 506.  
 Sulfaminsäureverbindungen : Const. 234.  
 Sulfammonsäureverbindungen : Const., Verh. 233.  
 Sulfanilsäure : Verh. 667; Bild. 682.  
 Sulfazotins. Kali : Formel, Eig. 234.  
 Sulfhydrate : thermochem. Verh. 97.  
 Sulfhydroxylaminsäure : Formel, Verh. 235.  
 Sulfhydroxylamins. Kali : Formel 235.  
 Sulfide : thermochem. Verh. 97; Einw. von Jod auf unlösliche Sulfide 212; vgl. die Schwefelverbindungen.  
 Sulfite : vgl. die schweflige. Salze.  
 Sulfobenzoesäuren : Trennung der Meta- und Parasäure 686.  
 Sulfobernsteinsäure : Identität mit Sulfomaleinsäure und Sulfofumarsäure 657.  
 Sulfocarbopseudotoluidin : Bild., Eig. 783.  
 Sulfodialursäure : Bild., Eig., Verh. 742.  
 Sulfoform : Bild., Eig. 376.  
 Sulfoharnstoff : substituirte Sulfoharnstoffe 782; Sulfoharnstoff des Pseudotoluidins 733; Verh. gegen Aldehyd 783; Verh. der Sulfoharnstoffe gegen salpetrige Säure 734; Verh. des gewöhnlichen Harnstoffs gegen alkoholische salpetrige Säure 784.  
 Sulfomaleinsäure : neutrale und saure Salze 655; Darst., Verh. 657.  
 Sulfooxybenzoesäure : Verh. 687.  
 Sulfopseudoharnsäure : Bild., Eig., Verh. 741.  
 Sulfosäuren : 657; Darst. aromatischer mittelst Schwefelsäureoxychlorid 660.  
 Sulfosalicylsäuren, zwei isomere : Bild., Kaliumsalze 692.  
 Sulfotolansäure : Verh. 459.  
 Sulfovaleraldehyd : Darst., Eig., Dampfd., Verh. 516.  
 Sulfoxyazosäureverbindungen : Const. 233; Verh. 234.  
 Sulfurylhydroxychlorid : Verh. gegen Phosphorchlorür 248.  
 Sumpfgas, Methylwasserstoff, Grubengas,  $\text{GH}_4$  : Reibungscoëfficient 45; Spectrum 163, 165.  
 Superphosphat : vgl. Phosphat.  
 Suppenpilz, *Agaricus oreades* : Verb. 812.  
 Syenit : Zus. 1200.  
 Sylvin : Vork. 1017; Krystallf. 1184.  
 Syrup : Anal. 966.  
 Tabak : Bestandth. des Tabaksrauchs 821 bis 823; Nicotingehalt des Schnupf- und des Kautabaks 821.  
 Tachylit : Vork., Eig., Zus. 1209.  
 Tannin : Anw. 184.  
 Tantalit : Zus. 1163, 1164; Krystallf. 1164.  
 Tapiolith : quadrat. Tantalit 1164; Zus. 1164.  
 Tartronsäure : Bild. 796.

- Tartrophthalsäure : Bild., Eig., Salze 654.  
Tellur : Spectrum 166, 170; Verh. gegen Schwefelsäureanhydrid 219.  
Temperatur : Einfluss auf die Spectra 172.  
Terpentinöl : Brechungsvermögen 158.  
Terpentinphosphorige Säure : Bild., Eig., Barytsalz 243.  
Tetraazoanthrachinonnitrit : wahrscheinl. Bild. 721.  
Tetraazoresorcin : Derivate 725½; salpeters. 725.  
Tetraazoresorufin : salpeters. 725.  
Tetrabromkohlenstoff : Bild. 514; Schmelzp. 514, (1).  
Tetracetylgerbsäure : Eig., Verh. 629.  
Tetrachloräther : Bild. 389.  
Tetrachloranthracen : Bild. 548.  
Tetrachlordiacetonecyanhydrin : Bild., Eig., Const. 582.  
Tetracrylsäure, feste Crotonsäure : Bild., Eig., Verh. 578.  
Teträthylarsoniumtrijodid : Eig., Doppelsalze 770.  
Teträthylphosphoniumjodid : Bild. 758.  
Teträthylphosphoniumtrijodid : Eig. 770.  
Teträthylstiboniumtrijodid : Bild., Eig. 770.  
Tetrahydrophthalsäure : Bild., Eig., Verh. 658.  
Tetramethylammoniumhydrat : Neutralisationswärme 102, 104.  
Tetramethylmethan : Bild. 418.  
Tetranitrodiphenyl : Darst., Eig. 458.  
Tetraoxyjodsäure : vgl. Ueberjodsäure.  
Tetraoxynaphtochinon : Bild. 542.  
Tetrasalicylid : Bild., Eig. 614.  
Tetrasulfammons. Kali : Formel 284.  
Tetrolsäure : Darst., Eig., Verh. 578.  
Thallium : Spectrum 174; Doppelsalz 317; Darst. im Großen 987.  
Thalliumoxyd : Neutralisationswärme 101, 104.  
Thee, vom Himalaya : Zus. 817; Zus. der Asche 818; Best. des Theeingehalts 818; Theeprüfung 819.  
Theerfarben : Entdeckung 717; Industrie 1107; Anilinfarben 1108; Anthracenfarben 1118.  
Theobromin : Const. 727.  
Theobromintetrajodid : Bild., Eig. 770.  
Thiercellulose : Identität mit der Pflanzencellulose 789.  
Thierfaser : Untersch. der Gespinnstfasern 1103; vgl. Wolle, Seide.  
Thihydrobenzoesäure : Darst., Eig., Salze 609.  
Thioanilin : Eig., Acetylderivat 702; Sulfocarbverb. 708.  
Thiophenol : Verh. 668.  
Thiotoluidin : Darst., Eig., Verh., Salze 711.  
Thon : Werthbest. feuerfester Thone 1036; chinesischer Porcellanthon 1040; Verbesserung 1041; Zus. 1156; Zus. von Schieferthon 1216.  
Thonerde : Neutralisationswärme 102, 104; Bild.-Wärme 110; Darst. einiger Salze 285; Abscheid. 919.  
Thonfilter : Anw. 865.  
Thonschiefer : Zus. 1195 bis 1199.  
Thulit : Eig., Zus. 1154.  
Thymeid : angebliches 587.  
Thymochinhydron : Zus. 587; Eig. 588.  
Thymochinon : Bild., Eig. 537; Verh. 588.  
Thymo-Cymol : Darst., Eig., Const. 456.  
Thymodichinon : Bild., Eig. 589.  
Thymoöl : Bild. 488; angebliches 587.  
Thymoölol : Bild. 488; angebliches 587.  
Thymol : Verh. 456; Oxydation 483; Oxydationsproducte 587; Const. desselben und seiner chinonartigen Derivate 541.  
 $\alpha$ -Thymolsulfosäure, gebromte : Darst., Salze 679.  
Titan : Spectrum 169.  
Titaneisen : Vork. 1142; Vork., Zus. 1168.  
Titanoxychlorid : Bild., Eig., Zus. 298.  
Titansäure : Verh. gegen Kohlenoxyd 266; Verb. mit Phosphorsäure 319.  
Tolan : Bild. 485; Verb. 458, 459.  
Tolylenchlorid : Verh. 454, 455.  
Tolylenglycol : Monäthyläther 454.  
Toluidin : Verb. mit Jodzink 705; dimethylirtes 706; Bild., Eig. 712; Derivate von Ortho- und Metatoluidin 713.  
Toluol : Bild. 434.  
Toluoldisulfid : Bild., Eig., Verh. 671.  
Toluoldisulfosäure : Verh., Salze 676.  
Toluolsulfhydrat : Bild., Eig., Verh. 671.  
Toluolsulfosäure : Verh. 619; vgl. Ortho-toluolsulfosäure 671.  
 $\alpha$ -Toluolsulfosäure : Darst., Eig., Salze, Amid 672.



- Toluolsulfosäuren : Oxydation 668.  
 Toluylenalkohol : Darst., Eig., Essigsäureäther 463; Verh. 464.  
 Toluylendiamine : isomere 715.  
 Topas : Krystallf., thermoëlektr. Verh. 1161.  
 Topographie : 1194.  
 Torf : Vork., Eig., Zus. 1089.  
 Trachyt : Vork. 1207.  
 Transpiration : Anw. für Analyse 870.  
 Trapp : Vork., Zus. 1204.  
 Traubenkernöl : Zus. 807.  
 Traubenzucker, Glykose, Glucose : Verh. 791; Verh. gegen nascenten Wasserstoff 791; Anilid 798; vgl. Zucker.  
 Triacetylaesculetin : Bild. 801.  
 Triacetyl-gallussäureäther : Eig., Verh. 630.  
 Triäthylcarbinol : Darst., Eig., Verh. 423.  
 Triäthylphosphin : Darst. 758.  
 Triäthylphosphinoxid : Darst., Bild., Eig., Verh. 764.  
 Triäthylsilicol, Silicoheptylalkohol, Silicoheptyloxydhydrat : Bild., Eig., Verh. 497, 498.  
 Triäthylstibinoxid : Neutralisationswärme 102, 104.  
 Triäthylsulfinsuperjodid : 770.  
 Triamidoorcine : Darst., Verh. 716.  
 Triamidoresorcine : Bild., salz. Salz 478.  
 Trianilaesculetin : Bild., Eig. 801.  
 Trianilaesculin : Bild. 801.  
 Tribromamidobenzoëssäure : Bild. 837.  
 Tribrombenzol : Darst., Eig., Const. 447.  
 Tribromchlormethan : Bild. 379.  
 Tribromessigsäure : Darst. 551; Eig., Krystallf., Verh., Salze 552.  
 Tribromtoluidin : Bild., Eig., Verh. 714.  
 Tribromtoluol : Bild., Eig. 451; Bild. 714.  
 Tributylamin : Bild. 699.  
 Trichloräther : Bild. 389.  
 Trichlorallyl : Einw. von Chlor 406.  
 Trichloranthracen : Bild. 543.  
 Trichlorbenzol : Bild., Eig. 446.  
 Trichlorcrotonsäure : Verh. 573.  
 Trichloroessigsäure : Darst. 549; Siedep., Schmelzp., Erstp., Salze 550.  
 Trichlorhydrin : isomere Verh. 405.  
 Trichlormethylschwefligs. Kalium : Verh. gegen Aetzkali 659.  
 Trichlororcine : Bild., Eig., Verh. 481.  
 Tridymit : Vork., Krystallf. 1140.  
 Trimethylcarbinol : Oxydationsproducte 374; Eig., Verh. 415; Umw. in Isobutylalkohol 416.  
 Trimethylcarbinolhydrat : Bild., Eig. 415.  
 Trimethylen : Essigsäureäther 408.  
 Trimethylenbromür : Bild., Eig., Verh. 407.  
 Trimethylenglycol : Bild., Eig. 408.  
 Trinitroanisole : Bild. 614; Verh. 748.  
 Trinitrokresotinsäure : Bild. 1121.  
 Trinitroorcine : Darst. 481; Eig., Verh., Salze, Aether 482.  
 Trinitroresorcine : Darst., Eig., Salze 477; Identität mit Oxypikrinsäure 477; Krystallf. 478; Derivate 478.  
 Trinitrothymolmethylether : Darst., Eig. 484.  
 Trinkerit : Vork., Zus. 1187.  
 Trioxybromsäure : vgl. Bromsäure.  
 Trioxychlorsäure : vgl. Chlorsäure.  
 Trioxyjodsäure : vgl. Jodsäure.  
 Trioxynaphtochinon : Bild., Eig., Verh. 542.  
 Triphenylbiuret : Bild., Eig. 863.  
 Triphenylguanidin : Bild. 880.  
 Trisulfammons. Kali : Formel 234.  
 Trisulfoxyazos. Kali : Formel, Eig. 234.  
 Trithionsäure : Bild. 221.  
 Turmalin : Zus. 1161.  
 Tyrit : Zus. 1164, 1165.  
 Tyrosin : Verh. 889.  
 Ueberjodsäure : Verh., Darst. 230.  
 Uebermangansäure : Elektrolyse 138.  
 Uebermangans. Kali : anomale Dispersion 156.  
 Uebermangans. Salze : Darst. 1023.  
 Ullmannit : Vork., Eig., Krystallf., Zus. 1184.  
 Ultramarin : Zus. 1019; Blaubrennen direct aus der Rohmasse 1019; Const. 1020.  
 Umbelliferon : Verh., Formel 483.  
 Umsetzung : einfache durch Rückbildung begrenzte chem. Umsetzung 117.  
 Unterbromigs. Natron : Anw. zur Analyse 867.  
 Unterchlorige Säure : Neutralisationswärme 106; Elektrolyse 138.  
 Unterchlorigs. Pentachlororcine : Bild., Eig. 481.  
 Unterniobsäure : Zus. 291.

- Unterphosphorige Säure : Neutralisationswärme 106.  
 Untersalpetersäure : therm. Verh. 81; scheinbare Isomere 237; Zers. durch Wärme 238; Darst. 238; Verh. gegen Schwefelsäureanhydrid 238, gegen Kohlenoxyd 239, gegen Benzol 239.  
 Untersalpetrige Säure : 235.  
 Untersalpetrige Silber : 235.  
 Unterschweifelsäure : Neutralisationswärme 106.  
 Unterschweifels. Bleioxyd : Krystallf. 4.  
 Unterschweifige Säure : Isomeres derselben 215.  
 Unterschweifige Kali, monothioschwefels. Kali : Const. 212.  
 Unterschweifige Natron : Verb. mit Schwefelantimonschwefelnatrium 826.  
 Uramidobenzoessäureäthyläther : Darst. 751, 752; Eig. 751.  
 Uran : Atomgew. 812; Aufarbeitung der Uranrückstände 831.  
 Uranoxyd : Scheid. vom Eisenoxyd 941.  
  
 Vaccinium vitis Idaea : Zus. 812.  
 Valeraldehyd : Eig. 514; Verh. 517.  
 Valeraldehydammonium : Eig., Dampfd. 514.  
 Valeraldin : Bild., Eig., Dampfd. 516.  
 Valeriansäuren, verschiedenen Ursprungs : Darst., Eig., Salze 580 bis 587; vergleichende Zusammenstellung der Eig. 587; Salze der gewöhnlichen und derjenigen aus Gährungsamylalkohol 590.  
 Valeriansäure, normale : Darst., Eig., Salze 588.  
 Valeriansäure, aus Isobutyloxyanür : Darst., Eig., Salze, Verh. 580, 587.  
 Valeriansäure, aus Baldrianwurzel : Darst., Eig., Salze, Verh. 581, 587.  
 Valeriansäure, aus inactivem Amylalkohol : Darst., Eig., Salze, Verh. 582, 584, 587.  
 Valeriansäure, aus activem Amylalkohol : Darst., Eig., Salze, Verh. 582, 583, 584, 587.  
 Valeriansäure aus Leucin : Darst., Eig. 585, 587.  
 Valeriansäureäthyläther : Darst., Siedep., sp. G., Eig. 373.  
 Valeriansäureamyläther-Wasser-Gemenge : Destillation 40.  
 Valeriansäurebutyläther : Darst., Siedep., sp. G., Eig. 373.  
 Valeriansäuremethylether : Darst., Siedep., sp. G., Eig. 373.  
 Valerians. Calcium : Wassergehalt 591.  
 Vanadinit : Vork., Eig. 1168.  
 Vanadium : Best. lösl. Vanadate 942.  
 Vanadiumoxychlorid : Dampfdichte 57.  
 Vanille : Zus. 815.  
 Vanillin : Zus., Verh. 816.  
 Vanillinsäure : Bild., Zus., Eig., Verh., Salze 816.  
 Variscit : Vork., Zus. 1173.  
 Verbrennung : Veranschaulichung der Wasserbildung 196, der Kohlensäurebildung 197; vgl. Oxydation.  
 Verdauung : durch Pepsin 852.  
 Versteinerungsmittel : 1191.  
 Verwitterung : 1195.  
 Vibrionen : Bild. 829, 831.  
 Viridin : Vork. 822.  
 Vivianit : Vork. 1172.  
 Volum, spezifisches : gesättigter Dämpfe 42; von Flüssigkeiten 60; des Allylalkohols 61.  
 Vorlesungsversuche : 193 bis 202.  
 Vulkane : künstliche 1194; vulkanische Efflorescenzen 1221.  
  
 Wachs : Schmelzp. und Erstp. von Bienenwachs, von Japanwachs 26.  
 Wärme : Wärmeentwicklung beim Ausdehnen des Kautschuks 23; Einfluß der Wärme auf die Elasticität des Kautschuks 23; Phlogiston u. Energie 61; Thermodynamik oder mechanische Wärmetheorie 62; Zusammenhang der Naturkräfte 62; Umsetzung von lebendiger Kraft in Schmelzwärme 62; Zurückführung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf allgemeine mechanische Principien 63; Wärmegleichgewicht 63; zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie 64; absolute Temperatur 64; mechanische Aequivalenz der Wärme 64; Eiscalorimeter 64; Wärmecapazität 64; sp. W. der Gase 65; Wärmewirkungen bei Ausdehnung und Zusammenrückung von Gasen 66; Verdampfungswärme sehr flüchtiger Flüssigkeiten 66; Lösungswärme der Gase 67; Erkaltung und Wärmeleitung in Gasen 67; Wärmeleitung in geschichteten Flüssigkeiten 69; sp. W. wäs.

seriger Lösungen 70; Wärmewirkung des Wassers bei Lösungen 71; Wärmeentwicklungen bei Mischungen 71; Verbindungswärme von Wasserstoff mit Chlor und Sauerstoff, mit Stickstoff 71; Zersetzungswärme des Chlornickstoffs 72; Ungenauigkeit des Quecksilbercalorimeters 73; Wärmeentwicklung bei der Oxydation des Magnesiums, Cadmiums, Indiums, Zinks 73; Einfluß des Erhitzens auf den Wärmeinhalt des Zinkoxyds, der Magnesia 74; Wärmeinhalt des kristallisierten und des amorphen Cadmiumoxyds 75; Auflösungswärme der Metalloxyde 75; thermochem. Unters. von Cyanverbindungen 76; Wärmeentwicklung bei der Bild. organ. von der Salpetersäure sich ableitender Verb. 80; Platincalorimeter 82; Wärmeerscheinungen bei der Verb. von Alkoholen mit Basen 88, von Phenolen mit Basen 85, von Aldehyd mit Basen 87, von Alkohol-Säuren mit Basen 87; thermochem. Unters. über die Ammoniaksalze 88; Wärmeentwicklungen bei der reciproken Einw. der Säuren auf die Salze und der Basen auf die Salze 89; Neutralisationswärme von Säuren und Basen 90; Wärmeentwicklungen bei der reciproken Einw. der Salze 90; thermochem. Unters. der Neutralisation der Basen 99; Wärmeerscheinungen bei der Bildung von Niederschlägen 107; Wärmeentwicklung und Aenderung von Druck und Volum bei chem. Verb. 111; Berechnung der Zersetzungswärme 120; Wärmeaustausch 120; Wärmespectrum des Sonnen- und Kalklichts 120; Wärmevorgänge bei der Elektrolyse 137; Einfluß der Wärme auf die Lichtbrechung 149; Farbenwechsel durch Erwärmung 146; Verbrennungswärme von Kohlen 1087.

Wallrath : Schmelzp. und Erstp. 26.

Walkerde : Stickstoffgehalt 287.

Wallnuß : Zus. der Rinde, der grünen Hülse 813.

Wasser : Verh. des Meerwassers in der Nähe des Gefrierpunkts 60; Natur des Hydratwassers 12; Gefrieren 26; Dampfspannung 41; Dissociation des Wasserdampfs 118; Brechungsvermögen des Wassers 153; Absorptions-

spectrum des Wasserdampfs 168; Beleuchtungsfähigkeit 175; Veranschaulichung der Wasserbildung beim Verbrennen von Wasserstoff 196; Erk. der im Wasser gelösten Luft 206; Beschaffenheit für Dampfkessel 870; Mineralwasseranal. 871; Trinkwasseranal. 872; Härtebest. 875; Ammoniakbest. 876; Best. stickstoffhaltiger Substanzen 877; Erk. und Best. organ. Stoffe 877; Best. der Salpetersäure und der salpetrigen Säure im Regenwasser 878; künstliche Eisdarst. 1007; Weichmachung des Dampfkessel Speisewassers 1007; Drainwasser gegen Nährstoffe des Bodens 1060; Vork. 1193; Unters. des natürlich vorkommenden Wassers 1221 bis 1234; Allgemeines 1221; atmosphärische Niederschläge 1221; Meerwasser 1222; Tiefseeschlamm 1222; See- und Flusswasser 1223; Quellwasser : deutsche 1225; österreichisch-ungarische 1228; englische 1232; schottische 1233; amerikanische 1233.

Wasser-Amylalkohol-Gemenge : Destillation 89.

Wasser-Butylalkohol-Gemenge : Destillation 89.

Wasserglas : Verh. 276; Darst. aus Gais 1017.

Wasserstoff : Reibungscoefficient 46; Erkaltung und Wärmeleitung 67; Affinität zum Chlor 71, zum Sauerstoff, zum Stickstoff 72; Spectrum 162; Veranschaulichung der Wasserbildung beim Verbrennen von Wasserstoff 196; Reduction des Chlorsilbers durch Wasserstoff 200; metallische Natur 202; Condensation auf Nickel und Palladium 203; Wirk. des von Palladium absorbirten Wasserstoffgases 203; volumetr. Best. des typischen Wasserstoffs in Ammoniakbasen 956; Darst. 1010.

Wasserstoffschwefel, Perthioschwefelsäurehydrat : Eig., Verh. 211; Const. 212.

Wasserstoffsuperoxyd : Vork. und Bild. 204.

Wasser-Valeriansäureamyläther-Gemenge : Destillation 40.

Websterit : Vork., Eig. 1183.

Weihrauch, Olibanum : Zus. 809.

- Wein, wilder : Zus. der Blätter 816.  
 Wein : Prüf. 966; Conservirung durch Erhitzen 1085; Untersch. von Trauben- und Obstwein 1087.  
 Weinfuselöl : Verarbeitung 599, (8).  
 Weingeist : Entfuselung 1085.  
 Weinsäure : Neutralisationswärme 106; Erk. in Citronensäure 953; Fabrikation 1086; Wiedergewinnung in den Krappfärbereien 1117.  
 Weins. Berylliumsalze : Darst., Eig. 573.  
 Weinstein : Gehalt an weins. Calcium 573.  
 Weißbleiers : Vork., Krystallf. 1174.  
 Weißnickelkies : Vork., Krystallf., Eig., Zus. 1183.  
 Werthigkeit, Quantivalenz, Atomigkeit : 10.  
 Whewellit : Beziehung zu künstl. Kalkoxalat 1186.  
 Winkworthit : Vork., Zus. 1178.  
 Wintergrünöl : Zus. 807.  
 Wismuth : Spectrum 174.  
 Wismuthoxyd : Verh. gegen Phosphorchlorür 249.  
 Wöhlerit : Zus. 1164, 1167.  
 Wolfram : im Eisen 1002; Vork., Krystallf., Zus. 1170.  
 Wolframsäure : Verh. gegen Phosphorchlorür 250; Scheid. von Zinnoxid 938.  
 Wolframs. Natron : sp. G. und Gehalt neutraler Lösungen 383.  
 Wollastonit : Vork., Zus. 1145.  
 Wolle : Verh. gegen Alkalien 857, 858; Untersch. von Seide 1108; Wollwäscherei und Färberei 1104; Amaranthfärben 1109.  
 Wollschweiß : Darst. von kohlen. Kali aus demselben 1017.  
 Wulfenit : Vork., Zus., Krystallf. 1167.  
  
 Xanthin : Const. 727; Vork. in Harnsteinen 859.  
 Xanthophyllit : Vork., Eig. 1160.  
 Xylidin : dimethylirtes 706.  
 Xylol : Einw. von Königswasserdämpfen 857.  
  
 Yttrotantalit : Zus. 1164, 1165.  
  
 Zeolithe : Vork., Zus. 1157.  
 Zersetzung : vgl. Umsetzung, Dissociation, Wärme, Elektrolyse, Verwandtschaft.  
 Zimmtsäureamid : Verh. 727.  
 Zink : Wärmeentwicklung bei der Oxydation 73; Spectrum 174; Einw. von schwefliger Säure 214; Zus. des käuflichen 312; Legierungen mit Kupfer 314; Fällung und Best. 928; Scheid. vom Nickel 930; Untersch. von Mangan, Kobalt und Nickel 930; Titrirung 931; Best. 932, 934; Scheid. von Blei 932; Industrie 988.  
 Zinkamalgame : Darst. 884.  
 Zinkblende : Stellung in der Volta'schen Spannungsreihe 122; Verh. gegen Jod 218; Krystallf., Zus. 1186.  
 Zinkblüthe : Zus. 1177.  
 Zinkoxyd : Einfluß des Erhitzens auf den Wärmeinhalt 74; Auflösungs- wärme 75; Neutralisationswärme 101, 104; Farbenwechsel 147; Verh. gegen Kohlenoxyd 265.  
 Zinkphosphid : Darst., Eig., Verh. 758.  
 Zinkspath : Zus. 1176.  
 Zinn : Spectrum der Haloïdverb. 167, 170; Anal. 987; Darst. von Zinnpulver 988.  
 Zinnober : Darst. 1027.  
 Zinnoxid : Farbenwechsel 147; Verh. gegen Phosphorchlorür 249; Scheid. von Wolframsäure 938.  
 Zinnsäure : Neutralisationswärme 106; Verh. gegen Kohlenoxyd 265; Verb. mit Phosphorsäure 819.  
 Zinnstein : Vork. 1141.  
 Zirkon : Spectrum 169; Eig. 1141.  
 Zirkonoxychlorid : Bild., Eig., Zus. 293.  
 Zirkonsäure : Verh. 322.  
 Zirlit : Zus., Vork. 1145.  
 Zucker : Fluorescenz von Rohrzucker 176; Verb. mit Kalk 792; Verb. mit Kalk und Kohlensäure 792; Rohrzucker-verb. mit Alkalisalzen 793 bis 795; Umwandl. des Rohrzuckers in Traubenzucker durch Licht 795; Zuckerprobe 796; Vork. des rechtsdrehenden 821; Best. der Kohlensäure in den Sationsgasen der Zuckerfabrikation 914.

Zuckerbestimmung : 965; Prüf. glyceosehaltiger Zucker 965; Syrupanalyse 966; Mostprüfung auf Zucker 966; Harnprüfung auf Zucker 967.

Zuckerfabrikation : 1077; aus Melonen 1077; aus Rüben durch das Diffusionsverfahren 1078; Knochenkohle

für Zuckerraffinerien 1079; Decken der Zuckerbrode 1082; Zucker aus Melasse 1083; Saccharimetrie 1083.

Zünder : Natriumsünder 1035.

Zündhölzer : Zus. der schwedischen Sicherheitszündhölzer 1084.

Zusammendrückbarkeit : von Gasen 55.







UNIVERSITY OF MICHIGAN



3 9015 06522 9588